

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: **1020010111018**
(43)Date of publication of application: **15.12.2001** **A**

(21)Application number:	1020010031714	(71)Applicant:	UBE INDUSTRIES, LTD.
(22)Date of filing:	07.06.2001	(72)Inventor:	MURAKAMI MASATO
(30)Priority:	08.06.2000 JP2000 2000171553		SUZUKI MICHINORI
(51)Int. Cl	C08J 7/12		

(54) **POLYBUTADIENE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME**

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided is a modified polybutadiene having a high-cis and low-trans structure with moderate 1,2-structure content and exhibiting improved characteristics such as cold flow properties. CONSTITUTION: The modified polybutadiene is obtained by modifying starting polybutadiene having a Tcp/ML1+4 ratio(Tcp: 5% toluene solution viscosity at 25 deg.C; ML1+4: Mooney viscosity at 100 deg.C) of 2.5 or more in the presence of a transition metal catalyst. The starting polybutadiene is one prepared by using a polymerization catalyst system containing (A) a metallocene type complex of a transition metal, and (B) at least one of (B1) an ionic compound composed of a noncoordinating anion and a cation and (B2) an aluminoxane.

copyright KIPO 2002

Legal Status

Date of request for an examination (20060222)
Notification date of refusal decision (00000000)
Final disposal of an application (registration)
Date of final disposal of an application (20070612)
Patent registration number (1007443020000)
Date of registration (20070724)
Number of opposition against the grant of a patent ()
Date of opposition against the grant of a patent (00000000)
Number of trial against decision to refuse ()
Date of requesting trial against decision to refuse ()
Date of extinction of right ()



US006664347B2

(12) **United States Patent**
Suzuki et al.

(10) **Patent No.:** **US 6,664,347 B2**
 (45) **Date of Patent:** **Dec. 16, 2003**

(54) **POLYBUTADIENE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME**

(75) Inventors: **Michinori Suzuki**, Chiba (JP); **Masato Murakami**, Chiba (JP)

(73) Assignee: **Ube Industries, Ltd.**, Yamaguchi (JP)

(*) Notice: Subject to any disclaimer, the term of this patent is extended or adjusted under 35 U.S.C. 154(b) by 0 days.

(21) Appl. No.: **10/234,391**

(22) Filed: **Sep. 5, 2002**

(65) **Prior Publication Data**

US 2003/0045657 A1 Mar. 6, 2003

Related U.S. Application Data

(62) Division of application No. 09/875,052, filed on Jun. 7, 2001, now abandoned.

(30) Foreign Application Priority Data

Jun. 8, 2000 (JP) 2000-171553
 Feb. 5, 2001 (JP) 2001-27779

(51) Int. Cl.⁷ **C08F 4/06**; C08F 4/72;
 C08F 4/02; C07F 7/00

(52) U.S. Cl. **526/118**; 526/90; 526/93;
 526/108; 526/116; 526/117; 526/125.1;
 526/340.4; 502/117

(58) **Field of Search** 526/90, 93, 108,
 526/116, 117, 118, 125.1, 340.4; 502/117

(56) References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

4,072,807 A 2/1978 Uraneck et al.
 5,064,910 A 11/1991 Hattori et al.
 5,905,125 A 5/1999 Tsujimoto et al.
 6,069,213 A * 5/2000 Nemzek et al. 526/113

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

EP 0 919 574 6/1999
 JP 5-051406 3/1993
 JP 8-208751 8/1996
 JP 9-291108 11/1997
 JP 10-306113 11/1998

* cited by examiner

Primary Examiner—James J. Seidleck

Assistant Examiner—Olga Asinovsky

(74) *Attorney, Agent, or Firm*—Young & Thompson

(57) ABSTRACT

Modified polybutadiene having a high-cis and low-trans structure with a moderate 1,2-structure content and exhibiting improved characteristics such as cold flow properties, which is obtained by modifying starting polybutadiene having a Tcp/ML₁₊₄ ratio (Tcp: 5% toluene solution viscosity at 25° C.ML₁₊₄: Mooney viscosity at 100° C.) of 2.5 or more in the presence of a transition metal catalyst.

6 Claims, No Drawings

1

POLYBUTADIENE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

This application is a division of application Ser. No. 09/875,052, filed on Jun. 7, 2001, the entire contents of which are hereby incorporated by reference ABANDONED.

BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Field of the Invention

The present invention relates to polybutadiene having a controlled microstructure and a controlled linearity and to a process of producing the same.

2. Description of the Related Art

Polybutadiene has such a microstructure in which a structural unit produced by polymerization at the 1- and 4-positions (1,4-structure) and a structural unit produced by polymerization at the 1- and 2-positions (1,2-structure) are co-present in the molecular chain. The 1,4-structure is divided into a cis-structure and a trans-structure. The 1,2-structure has a vinyl group as a side chain.

It is known that the microstructure of polybutadiene varies depending on the polymerization catalyst used, and polybutadiene species having different microstructures find their respective uses according to their characteristics.

In particular, polybutadiene having high molecular linearity is excellent in abrasion resistance, heat generation resistance and impact resilience. Molecular linearity of a polymer can be represented by Tcp/ML_{1+4} , wherein Tcp is a 5% toluene solution viscosity at 25° C., and ML_{1+4} is a Mooney viscosity at 100° C. Tcp represents the degree of molecular entanglement in a thick solution. The greater the Tcp/ML_{1+4} ratio, the higher the linearity with a smaller degree of branching.

The present inventors previously discovered that a polybutadiene having a high cis-/low trans-structure with a moderate 1,2-structure content and a high molecular linearity can be produced by using a polymerization catalyst comprising a metallocene type complex of vanadium and an ionic compound composed of a non-coordinating anion and a cation and/or an aluminosilane as disclosed in JP-A-9-291108. Having excellent characteristics, this polybutadiene is expected for application to high impact polystyrene, tires, etc. but, because of its relatively high cold flow, improvement is required for storage or transportation in some applications.

On the other hand, JP-A-5-52406 discloses a process of producing a conjugated diene having a branched structure, which comprises polymerizing a conjugated diene in the presence of a composite catalyst composed of an organic compound of a rare earth element, an organoaluminum compound, and a halogen-containing Lewis acid and adding a coupling agent such as an ester of a carboxylic acid with an alcohol or a phenol.

JP-A-8-208751 teaches that treatment of diene rubber obtained by polymerization using a neodymium catalyst with a chlorinated sulfur compound brings about improvements on cold flow properties and smell of rubber.

SUMMARY OF THE INVENTION

An object of the present invention is to provide polybutadiene having a high-cis and low-trans structure with a moderate 1,2-structure content and exhibiting improved characteristics such as cold flow properties and a process for producing the same.

The present invention provides modified polybutadiene obtained by modifying starting polybutadiene in the pres-

2

ence of a transition metal catalyst, the starting polybutadiene having a Tcp/ML_{1+4} ratio, wherein Tcp is a 5% toluene solution viscosity at 25° C., and ML_{1+4} is a Mooney viscosity at 100° C., of 2.5 or more.

The present invention also provides the following processes for the production of the modified polybutadiene described above:

(1) A process comprising preparing starting polybutadiene having a Tcp/ML_{1+4} ratio of 2.5 or more by using a catalyst system comprising (A) a metallocene type complex of a transition metal and (B) at least one of (B1) an ionic compound composed of a non-coordinating anion and a cation and (B2) an aluminosilane and modifying the starting polybutadiene by addition of a transition metal catalyst.

(2) A process comprising preparing starting polybutadiene having a Tcp/ML_{1+4} ratio of 2.5 or more by using a catalyst system comprising (A) a metallocene type complex of a transition metal, (B1) an ionic compound composed of a non-coordinating anion and a cation, (C) an organometallic compound of an element of the group 1 to 3 of the Periodic Table, and (D) water and modifying the starting polybutadiene by addition of a transition metal catalyst.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The starting polybutadiene which can be used in the present invention has a 1,2-structure content of 4 to 30%, preferably 5 to 25%, still preferably 7 to 15%; a cis-1,4-structure content of 65 to 95%, preferably 70 to 95%, still preferably 70 to 92%; and a trans-1,4-structure content of not more than 5%, preferably 4.5% or less, still preferably 0.5 to 4%.

If the microstructure of the starting polybutadiene is outside the above defined range, the modified polybutadiene derived therefrom leaves something to be desired in reactivity in grafting, crosslinking, etc. Further, it has insufficient rubbery properties for use as a modifier additive, adversely affecting the balance of physical properties and external appearance of matrices.

The toluene solution viscosity (Tcp) to Mooney viscosity at 100° C. (ML_{1+4}) ratio, Tcp/ML_{1+4} , of the starting polybutadiene is 2.5 or more, preferably 3 to 5.

It is preferred for the starting polybutadiene to have a toluene solution viscosity (Tcp) ranging from 25 to 600, particularly 60 to 300, and a Mooney viscosity at 100° C. (ML_{1+4}) ranging from 10 to 200, particularly 25 to 100.

The molecular weight of the starting polybutadiene is preferably such that the intrinsic viscosity $[\eta]$ as measured in toluene at 30° C. is 0.1 to 10, particularly 1 to 3. On polystyrene conversion, the molecular weight corresponds to a number average molecular weight (M_n) of 0.2×10^5 to 10×10^5 , preferably 0.5×10^5 to 5×10^5 , and a weight average molecular weight (M_w) of 0.5×10^5 to 20×10^5 , preferably 1×10^5 to 10×10^5 . A preferred molecular weight distribution in terms of M_w/M_n is 1.5 or greater, particularly 1.6 to 10, especially 1.8 to 5.

The starting polybutadiene can be prepared by, for example, polymerizing butadiene in the presence of a catalyst system comprising (A) a metallocene type complex of a transition metal and (B) an ionic compound composed of a non-coordinating anion and a cation and/or an aluminosilane.

The starting polybutadiene can also be prepared by polymerizing butadiene in the presence of a catalyst system

comprising (A) a metallocene type complex of a transition metal, (B1) an ionic compound composed of a non-coordinating anion and a cation, (C) an organometallic compound of an element of the group 1 to 3 of the Periodic Table, and (D) water.

The metallocene type complex of a transition metal as component (A) includes metallocene type complexes of transition metals of the groups 4 to 8 of the Periodic Table, such as the group 4 transition metals (e.g., titanium and zirconium), the group 5 transition metals (e.g., vanadium, niobium or tantalum), the group 6 transition metals (e.g., chromium), and the group 8 transition metals (e.g., cobalt or nickel). CpTiCl₃ (Cp: cyclopentadienyl) can be mentioned as an example of the group 4 transition metal metallocene type complex.

Inter alia, metallocene type complexes of the group 5 transition metals are suitable, including the compounds represented by formulae (1) to (6) shown below:



wherein n is 1 or 2; and a is 0, 1 or 2.

Preferred of these compounds are $\text{RM} \cdot \text{L}_a$, $\text{RMX}_3 \cdot \text{L}_a$, and $\text{RM}(\text{O})\text{X}_2 \cdot \text{L}_a$.

In the formulae, M represents a transition metal of the group 5 of the Periodic Table, such as vanadium (V), niobium (Nb) or tantalum (Ta), with vanadium being preferred.

R represents a cyclopentadienyl group, a substituted cyclopentadienyl group, an indenyl group, a substituted indenyl group, a fluorenyl group or a substituted fluorenyl group.

The substituent in the substituted cyclopentadienyl group, the substituted indenyl group and the substituted fluorenyl group includes a straight-chain or branched aliphatic hydrocarbon group such as methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl, t-butyl and hexyl; an aromatic hydrocarbon group such as phenyl, tolyl, naphthyl and benzyl; and a silicon-containing hydrocarbon group such as trimethylsilyl. The substituted cyclopentadienyl group further includes those having a cyclopentadienyl ring connected to part of X through a crosslinking group such as dimethylsilyl, dimethylmethylene, methylphenylmethylene, diphenylmethylene, ethylene or substituted ethylene.

X represents a hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms, an alkoxy group or an amino group. X's may be the same or different.

The halogen atom includes a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and an iodine atom.

The hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms includes a straight-chain or branched aliphatic hydrocarbon group such as methyl, ethyl and propyl; an aromatic hydrocarbon group such as phenyl, tolyl, naphthyl and benzyl; and a silicon-containing hydrocarbon group such as trimethylsilyl. Preferred of them are methyl, benzyl, and trimethylsilylmethyl.

The alkoxy group includes methoxy, ethoxy, phenoxy, propoxy, butoxy, amyloxy, hexyloxy, octyloxy, 2-ethylhexyloxy, and thiomethoxy.

Examples of the amino group are dimethylamino, diethylamido, diisopropylamino, and bistrimethylsilylamino.

X preferably represents a hydrogen atom, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, a methyl group, an ethyl group, a methoxy group, an ethoxy group, a dimethylamino group, a diethylamino group, or a bistrimethylsilylamino group.

L represents a Lewis basic compound, i.e., a general organic or inorganic compound exhibiting Lewis basicity that can coordinate to metal. Compounds free of active hydrogen are preferred. Examples of such compounds are ethers, esters, ketones, amines, phosphines, silyloxy compounds, olefins, dienes, aromatic compounds, and alkynes.

NR' represents an imido group, wherein R' is a hydrocarbon substituent having 1 to 25 carbon atoms. Examples of R' include straight-chain or branched aliphatic hydrocarbon groups such as methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl, t-butyl, hexyl, octyl, and neopentyl; aromatic hydrocarbon groups such as phenyl, tolyl, naphthyl, benzyl, 1-phenylethyl, 2-phenyl-2-propyl, 2,6-dimethylphenyl, and 3,4-dimethylphenyl; and silicon-containing hydrocarbon groups such as trimethylsilyl.

Of the metallocene type complexes of the group 5 transition metals particularly preferred are vanadium compounds ($\text{M}=\text{V}$), such as $\text{RV} \cdot \text{I}_a$, $\text{RVX} \cdot \text{I}_a$, $\text{R}_2\text{V} \cdot \text{I}_a$, $\text{RVX}_2 \cdot \text{L}_a$, $\text{R}_2\text{VX} \cdot \text{L}_a$, $\text{RVX}_3 \cdot \text{L}_a$, $\text{RV}(\text{O})\text{X}_2 \cdot \text{L}_a$, and the like. $\text{RV} \cdot \text{L}_a$, $\text{RVX}_3 \cdot \text{L}_a$, and $\text{RV}(\text{O})\text{X}_2 \cdot \text{L}_a$ are especially preferred.

Specific examples of the compound represented by $\text{RMX}_3 \cdot \text{L}_a$ include the following compound groups (i) to (xvi):

(i) Cyclopentadienylvanadium trichloride and mono-substituted cyclopentadienylvanadium trichloride, such as methylcyclopentadienylvanadium trichloride, ethylcyclopentadienylvanadium trichloride, propylcyclopentadienylvanadium trichloride, and isopropylcyclopentadienylvanadium trichloride.

(ii) 1,2-Disubstituted cyclopentadienylvanadium trichloride, e.g., (1,2-dimethylcyclopentadienyl)vanadium trichloride.

(iia) 1,3-Disubstituted cyclopentadienylvanadium trichloride, e.g., (1,3-dimethylcyclopentadienyl)vanadium trichloride.

(iii) 1,2,3-Trisubstituted cyclopentadienylvanadium trichloride, e.g., (1,2,3-trimethylcyclopentadienyl)vanadium trichloride.

(iv) 1,2,4-Trisubstituted cyclopentadienylvanadium trichloride, e.g., (1,2,4-trimethylcyclopentadienyl)vanadium trichloride.

(v) Tetrasubstituted cyclopentadienylvanadium trichloride, e.g., (1,2,3,4-tetramethylcyclopentadienyl)vanadium trichloride.

(vi) Pentasubstituted cyclopentadienylvanadium trichloride, such as (pentamethylcyclopentadienyl)vanadium trichloride.

(vii) Indenylvanadium trichloride.

(viii) Substituted indenylvanadium trichloride, such as (2-methylindenyl)vanadium trichloride.

(ix) The compounds (i) to (viii) with one to three of the chlorine atoms displaced with an alkoxy group(s) (i.e., monoalkoxides, dialkoxides, trialkoxides), such as cyclopentadienylvanadium tri(t-butoxide), cyclopentadienylvanadium tri(isopropoxide), and cyclopentadienylvanadium dimethoxychloride.

(x) The compounds (i) to (ix) with the chlorine atom(s) substituted with a methyl group(s).

5

- (xi) Compounds in which R and X are bonded via a hydrocarbon group or a silyl group, such as (t-butylamido)dimethylsilyl(η^5 -cyclopentadienyl) vanadium dichloride.
- (xii) The compounds (xi) with their chlorine atom(s) displaced with a methyl group(s).
- (xiii) The compounds (xi) with their chlorine atom(s) displaced with an alkoxy group(s).
- (xiv) The monochloride compounds of the compounds (xiii) with the chlorine atom displaced with a methyl group.
- (xv) The compounds (i) to (viii) with their chlorine atom(s) displaced with an amido group(s), such as cyclopentadienyltris(diethylamido)vanadium and cyclopentadienyltris(isopropylamido)vanadium.
- (xvi) The compounds (xv) with their chlorine atom displaced with a methyl group. Specific examples of $\text{RM}(\text{O})\text{X}_2$ include the following compound groups (xvii) to (xx):
- (xvii) Cyclopentadienyloxovanadium dichloride and substituted cyclopentadienyloxovanadium dichloride, such as methylcyclopentadienyloxovanadium dichloride, benzylcyclopentadienyloxovanadium dichloride, and (1,3-dimethylcyclopentadienyl)oxovanadium dichloride. Methylated compounds derived from these compounds by displacing the chlorine atom(s) with a methyl group(s) are also included under this group.
- (xviii) Compounds in which R and X are bonded via a hydrocarbon group or a silyl group, such as amidochloride compounds, e.g., (t-butylamido)dimethylsilyl(η^5 -cyclopentadienyl)oxovanadium chloride. Methylated compounds derived from these compounds by displacing the chlorine atom(s) with a methyl group(s) are also included under this group.
- (xix) Compounds in which at least one of X's is an alkoxy group, such as cyclopentadienyloxovanadium dimethoxide and cyclopentadienyloxovanadium di(isopropoxide). Monochloride compounds of these alkoxide compounds can have the chlorine atom displaced with a methyl group.
- (xx) Compounds in which X is an amido group, such as (cyclopentadienyl)bis(diethylamido)oxovanadium.

Of component (B) which constitutes the polymerization catalyst, the ionic compound (B1) is composed of a non-coordinating anion and a cation. The non-coordinating anion includes tetraphenylborate, tetrafluorophenylborate, tetrakis(difluorophenyl)borate, tetrakis(trifluorophenyl)borate, tetrakis(tetrafluorophenyl)borate, and tetrakis(pentafluorophenyl)borate.

The cation includes a carbonium cation, an oxonium cation, an ammonium cation, a phosphonium cation, a cycloheptyltriaryl cation, and a ferrocenium cation having a transition metal.

Examples of the carbonium cation include tri-substituted carbonium cations, e.g., a triphenylcarbonium cation and a tri(substituted phenyl)carbonium cation (e.g., a tri(methylphenyl)carbonium cation and a tri(dimethylphenyl)carbonium cation).

Examples of the ammonium cation include trialkylammonium cations, e.g., a trimethylammonium cation, a triethylammonium cation, a tripropylammonium cation, a tributylammonium cation, and a tri(n-butyl)ammonium cation; N,N-dialkylanilinium cations, e.g., an N,N-dimethylanilinium cation and an N,N-diethylanilinium cation; and dialkylammonium cations, e.g., a diisopropylammonium cation.

Examples of the phosphonium cation include triarylphosphonium cations, e.g., a triphenylphosphonium cation.

These non-coordinating anions and cations are combined arbitrarily to provide an appropriate ionic compound.

6

Of the ionic compounds, preferred are triphenylcarbonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, triphenylcarbonium tetrakis(fluorophenyl)borate, N,N-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, and 1,1'-dimethylferrocenium tetrakis(pentafluorophenyl)borate. These ionic compounds may be used either individually or as a combination of two or more thereof.

An aluminoxane (B2) as component (B) is a compound obtained by bringing an organoaluminum compound into contact with a condensing agent and includes an acyclic aluminoxane represented by formula $(-\text{Al}(\text{R}')\text{O}-)_n$, and a cyclic aluminoxane, wherein R' represents a hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms, part of which may be substituted with a halogen atom and/or an alkoxy group; and n represents a degree of polymerization of 5 or more, preferably 10 or more. R' preferably represents a methyl, ethyl, propyl or isobutyl group, with a methyl group being preferred. The organoaluminum compound which can be used as a starting material of the aluminoxane includes trialkylaluminum compounds, e.g., trimethylaluminum, triethylaluminum, and triisobutylaluminum, and mixtures thereof. An aluminoxane obtained from a mixture of trimethylaluminum and tributylaluminum is suitable as component (B2).

The condensing agent is typically water. In addition, arbitrary condensing agents causing a trialkylaluminum to condense, such as adsorbed water of an inorganic substance or a diol, can also be used.

In the present invention, polymerization of butadiene can be carried out in the presence of (C) an organometallic compound of the group 1 to 3 element of the Periodic Table in combination with components (A) and (B). Addition of component (C) is effective in increasing the polymerization activity of the catalyst system. The organometallic compound of the group 1 to 3 element includes organoaluminum compounds, organolithium compounds, organomagnesium compounds, organozinc compounds and organoboron compounds.

Examples of the organometallic compound as component (C) are methyl lithium, butyllithium, phenyllithium, bistrimethylsilylmethyl lithium, dibutylmagnesium, dihexylmagnesium, diethylzinc, trimethylaluminum, triethylaluminum, triisobutylaluminum, boron trifluoride, and triphenylboron.

Further, organic metal halides, such as ethylmagnesium chloride, dimethylaluminum chloride, diethylaluminum chloride, sesquiethylaluminum chloride, and ethylaluminum dichloride; and organic metal hydrides, such as diethylaluminum hydride and sesquiethylaluminum hydride, are also useful as component (C). These organometallic compounds may be used either individually or as a combination of two or more thereof.

A preferred catalyst system comprises (A) RMX_3 , e.g., cyclopentadienylvanadium trichloride (CpVCl_3), or $\text{RM}(\text{O})\text{X}_2$, e.g., cyclopentadienyloxovanadium dichloride ($\text{CpV}(\text{O})\text{Cl}_2$), (B) triphenylcarbonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate and (C) a trialkylaluminum, e.g., triethylaluminum.

Where an ionic compound is used as component (B), the above-described aluminoxane may be used as component (C) in combination.

While the ratio of the catalyst components varies depending on various conditions and their combination, a preferred molar ratio of the aluminoxane as component (B) to the metallocene type complex as component (A), (B)/(A), is 1 to 100000, particularly 10 to 10000; a preferred molar ratio of the ionic compound as component (B) to component (A), (B)/(A), is 0.1 to 10, particularly 0.5 to 5; and a preferred

molar ratio of component (C) to component (A), (C)/(A), is 0.1 to 10000, particularly 10 to 1000.

It is preferred for the catalyst system to further comprise water as component (D). A preferred component (C) to component (D) molar ratio, (C)/(D), is 0.66 to 5, particularly 0.7 to 1.5.

The order of adding the catalyst components is not particularly restricted.

If desired, hydrogen may be present in the polymerization system for molecular weight regulation. The amount of hydrogen that can be present is preferably not more than 500 mmol, still preferably 50 mmol or less, per mole of butadiene, or preferably not more than 12 liters, still preferably 1.2 liter or less, at 20° C. and 1 atm., per mole of butadiene.

It may be either a part of, or the whole of, butadiene to be polymerized that is added in the polymerization stage before addition of a transition metal catalyst for modification. In the former case, a mixture of the above-described catalyst components can be mixed into the rest of the butadiene monomer or butadiene monomer solution. The rest of the butadiene monomer or butadiene monomer solution is added after completion of this stage of polymerization and before or after addition of a transition metal catalyst hereinafter described.

Butadiene as a monomer can be used in combination with a minor proportion of other monomers. Examples of the other monomers that can be used in combination include other conjugated dienes such as isoprene, 1,3-pentadiene, 2-ethyl-1,3-butadiene, 2,3-dimethylbutadiene, 2-methylpentadiene, 4-methylpentadiene, and 2,4-hexadiene; acyclic monoolefins, e.g., ethylene, propylene, butene-1, butene-2, isobutene, pentene-1, 4-methylpentene-1, hexene-1, and octene-1; cyclic monoolefins, e.g., cyclopentene, cyclohexene, and norbornene; aromatic vinyl compounds, e.g., styrene and α -methylstyrene; and non-conjugated diolefin, e.g., dicyclopentadiene, 5-ethylidene-2-norbornene, and 1,5-hexadiene.

The polymerization method is not particularly limited, and solution polymerization, bulk polymerization, and the like can be adopted. In bulk polymerization, 1,3-butadiene also serves as a polymerization solvent. Useful solvents for solution polymerization include aromatic hydrocarbons, e.g., toluene, benzene, and xylene; aliphatic hydrocarbons, e.g., n-hexane, butane, heptane, and pentane; alicyclic hydrocarbons, e.g., cyclopentane and cyclohexane; olefinic hydrocarbons, e.g., 1-butene and 2-butene; hydrocarbon solvents, such as mineral spirit, solvent naphtha and kerosine; and halogenated hydrocarbons, e.g., methylene chloride.

In the present invention, it is preferred that the monomer be preliminarily polymerized at a prescribed temperature in the presence of the above-described catalyst. Preliminary polymerization is carried out by gas phase polymerization, solution polymerization, slurry polymerization, bulk polymerization, and the like. The solid or solution obtained by the preliminary polymerization is then subjected to main polymerization either after once isolated or as produced.

The polymerization is preferably carried out at -100 to 200° C., particularly -50 to 120° C., for 2 minutes to 12 hours, particularly 5 minutes to 6 hours.

After the reaction accomplishes a predetermined polymerization ratio, a transition metal catalyst is added to the reaction system thereby to modify the polymer chain.

The transition metal catalyst which can be used in the present invention is preferably a system comprising (1) a transition metal compound, (2) an organoaluminum compound and (3) water.

The transition metal compound of the transition metal catalyst includes titanium compounds, zirconium compounds, vanadium compounds, chromium compounds, manganese compounds, iron compounds, ruthenium compounds, cobalt compounds, nickel compounds, palladium compounds, copper compounds, silver compounds, and zinc compounds, with cobalt compounds being preferred.

The cobalt compounds preferably include salts or complexes of cobalt. Suitable examples of the cobalt salts are cobalt chloride, cobalt bromide, cobalt nitrate, cobalt octylate, cobalt naphthenate, cobalt versate, cobalt acetate, and cobalt malonate. Suitable examples of the cobalt complexes are bisacetylacetonatocobalt, trisacetylacetonatocobalt, bis(ethyl acetoacetato)cobalt, an organic base complex of halogenated cobalt, such as a triarylphosphine complex, a trialkylphosphine complex, a pyridine complex and a picoline complex, and an ethyl alcohol complex of halogenated cobalt.

Preferred of these cobalt compounds are cobalt octylate, cobalt naphthenate, cobalt versate, bisacetylacetonatocobalt, and trisacetylacetonatocobalt.

The organoaluminum compound of the transition metal catalyst includes trialkylaluminums, such as trimethylaluminum, triethylaluminum, triisobutylaluminum, trihexylaluminum, trioctylaluminum, and tridecylaluminum; dialkylaluminum halides, such as dimethylaluminum chloride, dimethylaluminum bromide, diethylaluminum chloride, diethylaluminum bromide, diethylaluminum iodide, dibutylaluminum chloride, dibutylaluminum bromide, and dibutylaluminum iodide; alkylaluminum sesquihalides, such as methylaluminum sesquichloride, methylaluminum sesquibromide, ethylaluminum sesquichloride, and ethylaluminum sesquibromide; and monoalkylaluminum halides, such as methylaluminum dichloride, methylaluminum dibromide, ethylaluminum dichloride, ethylaluminum dibromide, butylaluminum dichloride, and butylaluminum dibromide. These aluminum compounds can be used either individually or as a mixture of two or more thereof. Diethylaluminum chloride is particularly preferred of them.

While the amount of the transition metal compound, such as the cobalt compound, to be used is subject to variation in a broad range according to a desired degree of branching, it is preferably from 1×10^{-7} to 1×10^{-3} mol, particularly 5×10^{-7} to 1×10^{-4} mol, per mol of butadiene existing at the modifying reaction.

The amount of the organoaluminum compound to be used is also subject to variation in a broad range according to a desired degree of branching but is preferably from 1×10^{-5} to 5×10^{-2} mol, particularly 5×10^{-5} to 1×10^{-2} mol, per mole of butadiene existing at the modifying reaction.

Water is used in any amount according to a desired degree of branching. It is preferably added in an amount not more than 1.5 mol, particularly 1 mol or less, per mole of the organoaluminum compound.

After polymerization is carried out for a prescribed period of time, an inhibitor, such as an alcohol, is added to the reaction system to cease the polymerization. If necessary, the pressure in the polymerization tank is liberated. The resulting modified polybutadiene is worked up by washing, drying, and the like.

The modified polybutadiene according to the present invention desirably has a Tcp/ML_{1+4} ratio of 3 or less, more desirably 0.9 to 3, most desirably 1.2 to 2.5.

The modified polybutadiene preferably has a Tcp of 30 to 300, particularly 45 to 200. The modified polybutadiene

9

preferably has an ML_{1+4} (100° C.) of 10 to 200, particularly 25 to 100. The modified polybutadiene preferably has a cold flow rate (CF) less than 20 mg/min, particularly less than 15 mg/min.

The present invention will now be illustrated in greater detail with reference to Examples, but it should be understood that the invention is not construed as being limited thereto. The microstructure, intrinsic viscosity $[\eta]$, toluene solution viscosity (Tsp), Mooney viscosity (ML_{1+4} , 100° C.), and cold flow rate (CF) of polybutadiene were measured as follows.

1) Microstructure

The microstructure of polybutadiene was determined by calculation from the intensity ratio of absorptions at 740 cm^{-1} for cis-1,4-structure, 967 cm^{-1} for trans-1,4-structure and 910 cm^{-1} for 1,2-structure (vinyl) in infrared absorption spectroscopy.

2) Intrinsic Viscosity $[\eta]$

Measured at 30° C. in a toluene solution.

3) Tsp

A polymer weighing 2.28 g was dissolved in 50 ml of toluene, and the viscosity of the toluene solution was measured with a Canon Fenske viscometer No. 400 at 25° C. A viscometer-correction standard liquid specified in JIS Z8809 was used as a reference solution.

4) ML_{1+4} , 100° C.

Measured in accordance with JIS K6300.

5) CF

A polymer, kept at 50° C., was sucked in a glass tube having an inner diameter of 6.4 mm by a pressure difference of 180 mmHg. The weight of the polymer sucked up was divided by 10 minutes to obtain a cold flow rate (CF; mg/min).

SYNTHESIS EXAMPLE 1

Preparation of Starting Polybutadiene

Into a 1.7-l autoclave purged with nitrogen were charged 260 ml of cyclohexane and 140 ml of butadiene and stirred. To the mixture was added 6 μ l of water, followed by stirring for 30 minutes. Hydrogen gas was introduced into the autoclave in an amount of 90 ml as measured at 20° C. and 1 atm. with an integrating mass flow meter. Then 0.36 ml of a 1 mol/l toluene solution of triethylaluminum (TEA). After 3 minutes stirring, 0.4 ml of a 5 mmol/l toluene solution of cyclopentadienylvanadium trichloride ($CPVCl_3$) and 1.2 ml of a 2.5 mmol/l toluene solution of triphenylcarbonium tetrakis-(pentafluorophenyl)borate ($Ph_3CB(C_6F_5)_4$) were added thereto in this order to perform polymerization at 40° C. for 30 minutes. After completion of the reaction, ethanol containing 2,6-di-t-butyl-p-cresol was added to stop the reaction, and the solvent was removed by evaporation to give 40 g of polybutadiene. The polybutadiene of Synthesis Example 1 is regarded as a starting polybutadiene in Examples 1 to 7 and Comparative Examples 1 and 2. The physical properties of the resulting polymer is shown in Table 2.

EXAMPLE 1

Preparation of Modified Polybutadiene

Butadiene was polymerized in the same manner as in Synthesis Example 1 (40° C. \times 30 min). To the reaction mixture were added 4.2 ml of toluene containing 300 mg/l of water, 4 ml of a 1 mol/l toluene solution of diethylaluminum chloride (DEAC), and 2 ml of a 5 mmol/l toluene solution of cobalt octylate ($Co(Oct)_2$), and the system was

10

allowed to react at 40° C. for 10 minutes. After the reaction, ethanol containing 2,6-di-t-butyl-p-cresol was added to cease the reaction, and the solvent was removed by evaporation to give modified polybutadiene. The polymerization results are shown in Tables 1 and 2.

EXAMPLE 2

Preparation of Modified Polybutadiene

The same procedure of Example 1 was followed, except that the amount of the water-containing toluene (300 mg/l) added after polymerization was changed to 8.4 ml. The results of polymerization are shown in Tables 1 and 2.

EXAMPLE 3

Preparation of Modified Polybutadiene

The same procedure of Example 1 was followed, except that 5 μ l of water was added after polymerization in place of the water-containing (300 mg/l) toluene. The results of polymerization are shown in Tables 1 and 2.

EXAMPLE 4

Preparation of Modified Polybutadiene

The same procedure of Example 1 was followed, except that 10 μ l of water was added after polymerization in place of the water-containing (300 mg/l) toluene. The results of polymerization are shown in Tables 1 and 2.

EXAMPLE 5

Preparation of Modified Polybutadiene

The same procedure of Example 2 was followed, except for changing the modifying reaction time after the polymerization was changed to 5 minutes. The results of polymerization are shown in Tables 1 and 2.

EXAMPLE 6

Preparation of Modified Polybutadiene

The same procedure of Example 3 was followed, except for changing the modifying reaction time after the polymerization was changed to 5 minutes. The results of polymerization are shown in Tables 1 and 2.

EXAMPLE 7

Preparation of Modified Polybutadiene

The same procedure of Example 3 was followed, except for changing the modifying reaction time after the polymerization was changed to 15 minutes. The results of polymerization are shown in Tables 1 and 2.

COMPARATIVE EXAMPLE 1

Preparation of Polybutadiene

Butadiene was polymerized in the same manner as in Synthesis Example 1 (40° C. \times 30 min). Without adding anything, the stirring was continued for an additional 10 minute period (total polymerization time: 40 minutes). The results of polymerization are shown in Tables 1 and 2.

COMPARATIVE EXAMPLE 2

Preparation of Polybutadiene

The procedure of Example 1 was followed, except that cobalt octylate was not added after the polymerization. The results of polymerization are shown in Tables 1 and 2.

11

SYNTHESIS EXAMPLE 2

Preparation of Starting Polybutadiene

Into a 1.7-l autoclave purged with nitrogen were charged 260 ml of cyclohexane and 140 ml of butadiene and stirred. To the mixture was added 6 μ l of water, followed by stirring for 30 minutes. Hydrogen gas was introduced into the autoclave in an amount of 95 ml as measured at 20° C. and 1 atm. with an integrating mass flow meter. Then 0.36 ml of a 1 mol/l toluene solution of triethylaluminum (TEA). After 3 minutes stirring, 0.42 ml of a 5 mmol/l toluene solution of cyclopentadienylvanadium trichloride (CpVCl_3) and 1.25 ml of a 2.5 mmol/l toluene solution of triphenylcarbonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate ($\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$) were added thereto in this order to perform polymerization at 40° C. for 30 minutes. After the reaction, ethanol containing 2,6-di-t-butyl-p-cresol was added to stop the reaction, and the solvent was removed by evaporation to give 41 g of polybutadiene. The physical properties of the resulting polymer are shown in Table 4. The polybutadiene synthesized in Synthesis Example 2 is regarded as a starting polybutadiene in Examples 8 to 11 and Comparative Example 3.

EXAMPLE 8

Preparation of Modified Polybutadiene

Butadiene was polymerized in the same manner as in Synthesis Example 2 (40° C. \times 30 min). To the reaction mixture were added 8.4 ml of toluene containing 300 mg/l of water, 2 ml of a 1 mol/l toluene solution of diethylaluminum chloride (DEAC), and 1 ml of a 5 mmol/l toluene solution of cobalt octylate ($\text{Co}(\text{Oct})_2$), and the system was allowed to react at 40° C. for 5 minutes. After the reaction, ethanol containing 2,6-di-t-butyl-p-cresol was added to cease the reaction, and the solvent was removed by evaporation to give modified polybutadiene. The polymerization results are shown in Tables 3 and 4.

EXAMPLE 9

Preparation of Modified Polybutadiene

The same procedure of Example 8 was followed, except that 5 μ l of water was added after polymerization in place of the water-containing (300 mg/l) toluene. The results of polymerization are shown in Tables 3 and 4.

EXAMPLE 10

Preparation of Modified Polybutadiene

The same procedure of Example 8 was followed, except that 8 μ l of water was added after polymerization in place of the water-containing (300 mg/l) toluene. The results of polymerization are shown in Tables 3 and 4.

EXAMPLE 11

Preparation of Modified Polybutadiene

The same procedure of Example 9 was followed, except for changing the amounts of the toluene solution of diethylaluminum chloride (DEAC) and the toluene solution of cobalt octylate ($\text{Co}(\text{Oct})_2$) to 1 ml and 0.5 ml, respectively. The results of polymerization are shown in Tables 3 and 4.

COMPARATIVE EXAMPLE 3

Preparation of Polybutadiene

Butadiene was polymerized in the same manner as in Synthesis Example 2 (40° C. \times 30 min). Without adding

12

anything, the stirring was continued for an additional 5 minute period (total polymerization time: 35 minutes). The results of polymerization are shown in Tables 3 and 4.

SYNTHESIS EXAMPLE 3

Preparation of Starting Polybutadiene

Into a 1.7-l autoclave purged with nitrogen were charged 260 ml of cyclohexane and 140 ml of butadiene and stirred. To the mixture was added 5 μ l of water, followed by stirring for 30 minutes. Hydrogen gas was introduced into the autoclave in an amount of 100 ml as measured at 20° C. and 1 atm. with an integrating mass flow meter. Then 0.36 ml of a 1 mol/l toluene solution of triethylaluminum (TEA). After 3 minutes stirring, 0.5 ml of a 5 mmol/l toluene solution of cyclopentadienylvanadium trichloride (CpVCl_3) and 1.5 ml of a 2.5 mmol/l toluene solution of triphenylcarbonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate ($\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$) were added thereto in this order to perform polymerization at 40° C. for 30 minutes. After the reaction, ethanol containing 2,6-di-t-butyl-p-cresol was added to stop the reaction, and the solvent was removed by evaporation to give 40 g of polybutadiene. The physical properties of the resulting polybutadiene are shown in Table 6. The resulting polybutadiene is regarded as a starting polybutadiene in Examples 12 to 16.

EXAMPLE 12

Preparation of Modified Polybutadiene

Butadiene was polymerized in the same manner as in Synthesis Example 3 (40° C. \times 30 min), except for changing the amount of hydrogen introduced to 115 ml as measured at 20° C. and 1 atm. To the reaction mixture were added 10 ml of toluene containing 300 mg/l of water, 0.2 ml of a 1 mol/l toluene solution of diethylaluminum chloride (DEAC), and 0.5 ml of a 5 mmol/l toluene solution of cobalt octylate ($\text{Co}(\text{Oct})_2$), and the system was allowed to react at 40° C. for 15 minutes. After the reaction, ethanol containing 2,6-di-t-butyl-p-cresol was added to cease the reaction, and the solvent was removed by evaporation to give modified polybutadiene. The polymerization results are shown in Tables 5 and 6.

EXAMPLE 13

Preparation of Modified Polybutadiene

The same procedure of Example 12 was followed, except for changing the amount of hydrogen introduced to 130 ml as measured at 20° C. and 1 atm., adding 7 μ l of water after polymerization in place of the water-containing toluene (300 mg/l), and changing the amount of the toluene solution of DEAC to 0.5 ml. The results of polymerization are shown in Tables 5 and 6.

EXAMPLE 14

Preparation of Modified Polybutadiene

Into a 1.7-l autoclave purged with nitrogen were charged 260 ml of cyclohexane and 140 ml of butadiene and stirred. To the mixture was added 5 μ l of water, followed by stirring for 30 minutes. Hydrogen gas was introduced into the autoclave in an amount of 110 ml as measured at 20° C. and 1 atm. with an integrating mass flow meter. Then 0.36 ml of a 1 mol/l toluene solution of triethylaluminum (TEA). After 3 minutes stirring, 0.5 ml of a 5 mmol/l toluene solution of

13

cyclopentadienylvanadium trichloride (CpVCl_3) and 1.5 ml of a 2.5 mmol/l toluene solution of triphenylcarbonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate ($\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$) were added thereto in this order to perform polymerization at 40° C. for 30 minutes. Further, 4.8 ml of toluene containing 300 mg/l of water, 0.1 ml of a 1 mol/l toluene solution of diethylaluminum chloride (DEAC), and 0.5 ml of a 5 mmol/l toluene solution of cobalt octylate ($\text{Co}(\text{Oct})_2$), and the system was allowed to react at 40° C. for 30 minutes. After the reaction, ethanol containing 2,6-di-*t*-butyl-*p*-cresol was added to cease the reaction, and the solvent was removed by evaporation to give modified polybutadiene. The polymerization results are shown in Tables 5 and 6.

EXAMPLE 15

Preparation of Modified Polybutadiene

The same procedure of Example 14 was followed, except for changing the amount of hydrogen introduced to 140 ml as measured at 20° C. and 1 atm., adding 5 μl of water after polymerization in place of the water-containing (300 mg/l) toluene, and changing the amount of the toluene solution of DEAC to 0.3 ml. The results of polymerization are shown in Tables 5 and 6.

EXAMPLE 16

Preparation of Modified Polybutadiene

The same procedure of Example 15 was followed, except for changing the amount of water added after polymerization to 8 μl and changing the amount of the toluene solution of DEAC to 0.5 ml. The results of polymerization are shown in Tables 5 and 6.

SYNTHESIS EXAMPLE 4

Preparation of Starting Polybutadiene

Into a 1.7-l autoclave purged with nitrogen were charged 260 ml of cyclohexane and 140 ml of butadiene and stirred. To the mixture was added 5.4 μl of water, followed by stirring for 30 minutes. Hydrogen gas was introduced into the autoclave in an amount of 100 ml as measured at 20° C. and 1 atm. with an integrating mass flow meter. Then 0.36 ml of a 1 mol/l toluene solution of triethylaluminum (TEA). After 3 minutes stirring, 0.5 ml of a 5 mmol/l toluene solution of cyclopentadienylvanadium trichloride (CpVCl_3) and 1.5 ml of a 2.5 mmol/l toluene solution of triphenylcarbonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate ($\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$) were added thereto in this order to perform polymerization at 40° C. for 30 minutes. After the reaction, ethanol containing 2,6-di-*t*-butyl-*p*-cresol was added to stop the reaction, and the solvent was removed by evaporation to give 42 g of polybutadiene. The physical properties of the resulting polybutadiene are shown in Table 8. The resulting polybutadiene is regarded as a starting polybutadiene in Examples 17 to 22.

EXAMPLE 17

Preparation of Modified Polybutadiene

Butadiene was polymerized in the same manner as in Synthesis Example 4 (40° C. \times 30 min), except for changing the amount of hydrogen introduced to 110 ml as measured at 20° C. and 1 atm. To the reaction mixture were added 6 μl of water, 1.0 ml of a 1 mol/l toluene solution of diethylaluminum chloride (DEAC), and 0.5 ml of a 5 mmol/l

14

toluene solution of cobalt octylate ($\text{Co}(\text{Oct})_2$), and the system was allowed to react at 40° C. for 15 minutes. After the reaction, ethanol containing 2,6-di-*t*-butyl-*p*-cresol was added to cease the reaction, and the solvent was removed by evaporation to give modified polybutadiene. The polymerization results are shown in Tables 7 and 8.

EXAMPLE 18

Preparation of Modified Polybutadiene

The same procedure of Example 17 was followed, except for changing the amount of hydrogen introduced to 125 ml as measured at 20° C. and 1 atm. and additionally feeding 31 g (50 ml) of 1,3-butadiene after the polymerization. The results of polymerization are shown in Tables 7 and 8.

EXAMPLE 19

Preparation of Modified Polybutadiene

The same procedure of Example 17 was followed, except for changing the amount of hydrogen introduced to 130 ml as measured at 20° C. and 1 atm. and additionally feeding 62 g (100 ml) of 1,3-butadiene after the polymerization. The results of polymerization are shown in Tables 7 and 8.

EXAMPLE 20

Preparation of Modified Polybutadiene

The same procedure of Example 17 was followed, except for changing the amount of hydrogen introduced to 100 ml as measured at 20° C. and 1 atm. and changing the amounts of the water-containing toluene solution, the DEAC toluene solution, and the cobalt octylate toluene solution to 4.2 ml, 0.1 ml, and 0.5 ml, respectively. The results of polymerization are shown in Tables 7 and 8.

EXAMPLE 21

Preparation of Modified Polybutadiene

The same procedure of Example 20 was followed, except for changing the amount of hydrogen introduced to 105 ml as measured at 20° C. and 1 atm. and additionally feeding 31 g (50 ml) of 1,3-butadiene after the polymerization. The results of polymerization are shown in Tables 7 and 8.

EXAMPLE 22

Preparation of Modified Polybutadiene

The same procedure of Example 20 was followed, except for changing the amount of hydrogen introduced to 105 ml as measured at 20° C. and 1 atm. and additionally feeding 62 g (100 ml) of 1,3-butadiene after the polymerization. The results of polymerization are shown in Tables 7 and 8.

TABLE 1

	H ₂ O (mmol)	DEAC (mmol)	Co(Oct) ₂ (μ mol)	Reaction Temp. (° C.)	Reaction Time (min)	Yield (g)
Example 1	0.07	4	10	40	10	43
Example 2	0.14	4	10	40	10	44
Example 3	0.28	4	10	40	10	45
Example 4	0.56	4	10	40	10	44
Example 5	0.14	4	10	40	5	40
Example 6	0.28	4	10	40	5	42
Example 7	0.28	4	10	40	15	40
Comparative Example 1	0	0	0	40	10	47
Comparative Example 2	0.28	4	0	40	10	47

TABLE 2

	Microstructure (%)				CF			
	cis	trans	1,2-	[η]	Tcp	ML ₁₊₄	Tcp/ML ₁₊₄	(mg/min)
Syn. Ex. 1	87.6	1.3	11.1	2.30	105.4	35.1	3.0	28.2
Ex. 1	87.8	0.8	11.4	2.31	107.0	40.8	2.6	14.7
Ex. 2	87.8	0.9	11.3	2.25	96.4	40.5	2.4	14.9
Ex. 3	87.6	1.2	11.2	2.40	118.7	55.9	2.1	3.9
Ex. 4	88.2	1.3	10.5	2.03	55.0	50.6	1.1	1.7
Ex. 5	87.8	0.9	11.3	2.21	88.3	37.7	2.3	17.6
Ex. 6	87.7	1.0	11.3	2.38	118.1	48.5	2.4	9.5
Ex. 7	87.4	1.4	11.2	2.08	63.6	37.5	1.7	11.1
Comp. Ex. 1	87.5	1.0	11.5	2.38	117.8	37.8	3.1	24.1
Comp. Ex. 2	87.6	1.1	11.3	2.53	146.6	42.4	3.5	17.6

TABLE 3

	H ₂ O (mmol)	DEAC (mmol)	Co(Oct) ₂ (μ mol)	Reaction Temp. (° C.)	Reaction Time (min)	Yield (g)
Ex. 8	0.14	2	5	40	5	42
Ex. 9	0.28	2	5	40	5	47
Ex. 10	0.44	2	5	40	5	49
Ex. 11	0.28	1	2.5	40	5	40
Comp. Ex. 3	0	0	0	40	5	45

TABLE 4

	Microstructure (%)				CF			
	cis	trans	1,2-	[η]	Tcp	ML ₁₊₄	Tcp/ML ₁₊₄	(mg/min)
Syn. Ex. 2	87.6	1.2	11.2	2.42	126.0	39.4	3.2	21.9
Ex. 8	87.8	0.8	11.4	2.47	134.2	48.1	2.8	11.5
Ex. 9	87.9	0.9	11.2	2.49	138.6	59.9	2.3	3.0
Ex. 10	87.9	0.9	11.2	2.50	139.9	67.9	2.1	1.1
Ex. 11	87.8	1.1	11.1	2.23	90.9	45.9	2.0	6.4
Comp. Ex. 3	87.7	0.8	11.5	2.60	158.3	44.1	3.6	19.0

TABLE 5

	H ₂ (ml)	H ₂ O (ml)	DEAC (mmol)	Co(Oct) ₂ (μ mol)	Reaction Temp. (° C.)	Reaction Time (min)	Yield (g)
Ex. 12	115	0.17	0.2	2.5	40	15	43
Ex. 13	130	0.39	0.5	2.5	40	15	48
Ex. 14	110	0.08	0.1	2.5	40	30	39
Ex. 15	140	0.28	0.3	2.5	40	30	48
Ex. 16	140	0.44	0.5	2.5	40	30	43

TABLE 6

	Microstructure (%)				CF			
	cis	trans	1,2-	[η]	Tcp	ML ₁₊₄	Tcp/ML ₁₊₄	(mg/min)
Syn. Ex. 3	87.8	1.0	11.2	2.49	138.0	39.2	3.5	24.8
Ex. 12	88.3	0.9	10.8	2.30	103.9	50.6	2.1	5.5
Ex. 13	88.1	1.2	10.7	2.10	68.6	34.8	2.0	17.9
Ex. 14	87.3	1.3	11.4	2.36	115.5	38.5	3.0	21.8
Ex. 15	88.0	1.0	11.0	2.31	106.6	45.3	2.4	9.9
Ex. 16	87.6	1.2	11.2	2.16	78.3	37.2	2.1	15.9

TABLE 7

	H ₂ (ml)	Additional Monomer (g)	H ₂ O (mmol)	DEAC (mmol)	Co(Oct) ₂ (μ mol)	Reaction Time (min)	Yield (g)
Ex. 17	110	0	0.33	1.0	2.5	15	46
Ex. 18	125	31	0.33	1.0	2.5	15	50
Ex. 19	130	62	0.33	1.0	2.5	15	59
Ex. 20	100	0	0.07	0.1	2.5	15	48
Ex. 21	105	31	0.07	0.1	2.5	15	50
Ex. 22	105	62	0.07	0.1	2.5	15	53

TABLE 8

	Microstructure (%)				CF			
	cis	trans	1,2-	[η]	Tcp	ML ₁₊₄	Tcp/ML ₁₊₄	(mg/min)
Syn. Ex. 4	87.8	1.0	11.2	2.14	74.4	26.1	2.9	59.3
Ex. 17	88.7	0.9	10.4	2.25	95.3	39.7	2.4	15.3
Ex. 18	89.7	1.0	9.3	2.06	61.5	35.2	1.7	15.0
Ex. 19	91.0	1.0	8.0	2.35	113.2	58.1	1.9	2.7
Ex. 20	88.2	0.9	10.9	2.22	89.8	38.6	2.3	16.1
Ex. 21	89.1	1.0	9.9	2.24	92.3	38.9	2.4	16.1
Ex. 22	90.2	1.0	8.8	2.30	104.5	47.5	2.2	7.7

As is apparent from the foregoing Examples, the modified polybutadiene according to the present invention has a reduced linearity and improved cold flow properties as compared with the starting highly linear polybutadiene while retaining the microstructure of the starting polybutadiene having a high cis- 1,4-structure with a moderate proportion of a 1,2-structure.

The invention being thus described, it will be obvious that the same may be varied in many ways. Such variations are not to be regarded as a departure from the spirit and scope of the invention, and all such modifications as would be obvious to one skilled in the art are intended to be included within the scope of the following claims.

What is claimed is:

1. A process for producing modified polybutadiene comprising preparing starting polybutadiene having a Tcp/ML₁₊₄ ratio of 2.5 or more, wherein Tcp is a 5% toluene solution viscosity at 25° C., and ML₁₊₄ is a Mooney viscosity at 100° C., by using a polymerization catalyst system comprising (A) a metallocene type complex of a transition metal and (B) at least one of (B1) an ionic compound composed of a non-coordinating anion and a cation and (B2) an aluminoxane and modifying said starting polybutadiene by addition of a transition metal catalyst.

2. The process for producing modified polybutadiene according to claim 1, wherein an additional amount of a

butadiene monomer is added before or after the addition of said transition metal catalyst.

3. The process for producing modified polybutadiene according to claim 1, wherein said transition metal catalyst comprises (1) a cobalt compound, (2) an organoaluminum compound, and (3) water.

4. A process for producing modified polybutadiene comprising preparing starting polybutadiene having a Tcp/ML₁₊₄ ratio of 2.5 or more, wherein Tcp is a 5% toluene solution viscosity at 25° C., and ML₁₊₄ is a Mooney viscosity at 100° C., by using a polymerization catalyst system comprising (A) a metallocene type complex of a transition metal, (B1) an ionic compound composed of a non-coordinating anion and a cation, (C) an organometallic compound of an element of the group 1 to 3 of the Periodic Table, and (D) water and modifying said starting polybutadiene by addition of a transition metal catalyst.

5. The process for producing modified polybutadiene according to claim 4, wherein an additional amount of a butadiene monomer is added before or after the addition of said transition metal catalyst.

6. The process for producing modified polybutadiene according to claim 4, wherein said transition metal catalyst comprises (1) a cobalt compound, (2) an organoaluminum compound, and (3) water.

* * * * *

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C08J 7/12

(11) 공개번호 특2001-0111018
(43) 공개일자 2001년12월15일

(21) 출원번호	10-2001-0031714
(22) 출원일자	2001년06월07일
(30) 우선권 주장	2000-171553 2000년06월08일 일본(JP) 2001-27779 2001년02월05일 일본(JP)
(71) 출원인	우베 고산 가부시카가이샤 나카히로 마오미 일본 야마구치켄 우베시 오아자코구시 1978-96
(72) 발명자	스즈키미치노리 일본국치바이치하라시고이-미나미카이간8-1우베고산가부시카가이샤고분시겐 큐쇼내 무라카미마사토 일본국치바이치하라시고이-미나미카이간8-1우베고산가부시카가이샤고분시겐 큐쇼내
(74) 대리인	윤동열, 이선희

심사청구 : 없음

(54) 폴리부타디엔 및 이의 제조방법

요약

Tcp/ML_{1.4}비(Tcp: 25℃에서 5% 톨루엔 용액 점도, ML_{1.4}: 100℃에서 무니 점도)가 2.5이상인 것을 갖는 원료 폴리부타디엔을 전이금속 촉매의 존재하에서 변성하여, 적당한 1,2-구조함유량으로 고-시스 및 저-트랜스 구조를 갖고 콜드 흐름성질과 같은 향상된 특성을 갖는 변성 폴리부타디엔.

색인어

폴리부타디엔, 콜드흐름, 변성 폴리부타디엔

영세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 제어된 마이크로 구조 및 제어된 선형성을 갖고 있는 폴리부타디엔 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

폴리부타디엔은 중합으로 생성된 결합부분 1,4 위치(1,4-구조)와 중합으로 생성된 결합부분 1,2 위치(1,2-구조)가 분자쇄 중에 공존하는 마이크로 구조를 가지고 있다. 1,4-구조는 시스(cis) 구조와 트랜스(trans) 구조로 나뉘며, 1,2-구조는 속쇄로 비닐기를 갖고 있다.

폴리부타디엔의 마이크로구조는 사용되는 중합촉매에 따라 변화한다고 알려져있고, 다른 마이크로구조들을 갖고 있는 폴리부타디엔류들은 그들의 특성에 따라 각각의 용도가 있다.

특히, 분자 선형성이 높은 폴리부타디엔은 내마모성, 내발열성 및 반발탄성(impact resilience)이 우수하다. 고분자의 분자 선형성은 Tcp/ML_{1.4}로 나타낼 수 있으며, 여기서 Tcp는 25℃에서 5% 톨루엔 용액 점도이고, ML_{1.4}는 100℃에서 무니 점도이다. Tcp는 농후 용액(thick solution)에서 분자의 얽힘정도를 나타내며, Tcp/ML_{1.4}의 비가 커질수록 분기도(degree of branching)가 작아지면서 선형성이 높아진다.

본 발명자들은 우선 일본 특개평 제 9-291108에 개시된 바나듐의 메탈로센(metallocene)형 착화합물, 및 비배위성 음이온과 양이온으로 이루어진 이온성 화합물을 및/또는 알루미늄옥사(aluminoxane)를 함유하는 중합 촉매를 사용하여 적당한 1, 2 구조함유량으로 고 시스-저 트랜스-구조를 갖고, 높은 분자 선형성을 갖는 폴리부타디엔을 제조할 수 있다는 것을 발견하였다. 우수한 특성들을 갖는 상기의 폴리부타디엔은 내충격성 폴리스티렌, 타이어 등에서의 응용이 기대되지만, 비교적 높은 콜드 흐름(cold flow)때문에, 일부의 용

용에 있어서는 저장이나 수송면으로 향상이 요구된다.

반면, 일본 특개평 제 5-52406에 회토류 원소의 유기화합물, 유기알루미늄 화합물 및 할로겐 함유 루이스 산으로 이루어진 복합촉매의 존재하에서 공액 디엔을 중합하고, 알코올 또는 페놀과 카복실산의 에스테르와 같은 결합제를 첨가하여, 분기구조를 갖는 공액 디엔의 제조방법이 개시되어 있다.

일본 특개평 8-208751에는 네오디뮴 촉매를 이용한 중합으로 얻은 디엔고무를 염화황계 화합물로 처리한 것이 고무 냄새 및 콜드 흐름 성질에서 향상되었다는 것이 개시되어 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 적당한 1,2-구조 함유량으로 고-시스 및 저-트랜스 구조를 갖고, 콜드 흐름 성질과 같은 향상된 특성을 나타내는 폴리부타디엔 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명은 전이 금속촉매의 존재하에서 Tcp/ML_{1+4} 비(여기서, Tcp 는 25℃에서 5% 톨루엔 용액 점도이고, ML_{1+4} 는 100℃에서 무니 점도이다)가 2.5이상인 원료 폴리부타디엔을 변성하여 얻어진 변성 폴리부타디엔을 제공한다.

또한, 본 발명은 상기의 변성 폴리부타디엔을 제조하기 위한 하기의 (1) 및 (2)의 공정을 제공한다:

(1) 전이금속의 메탈로센형 착화합물(A) 및 비배위성 음이온과 양이온으로 이루어진 이온성 화합물(B1) 및 알루미늄산(B2) 중 적어도 하나(B)를 함유하는 촉매계를 이용하여 2.5이상의 Tcp/ML_{1+4} 비를 갖는 원료 폴리부타디엔을 제조하는 공정 및 전이금속 촉매를 첨가하여 상기 원료 폴리부타디엔을 변성하는 공정을 포함하는 공정.

(2) 전이금속의 메탈로센형 착화합물(A), 비배위성 음이온과 양이온으로 이루어진 이온성 화합물(B1), 주기율표 1-3족 원소의 유기금속 화합물(C) 및 물(D)을 함유하는 촉매계를 이용하여 2.5이상의 Tcp/ML_{1+4} 비를 갖는 원료 폴리부타디엔을 제조하는 공정 및 전이금속 촉매를 첨가하여 상기 원료 폴리부타디엔을 변성하는 공정을 포함하는 공정.

발명의 구성 및 작용

본 발명에서 사용될 수 있는 원료 폴리부타디엔은 1,2-구조함유량이 4-30%, 바람직하게는 5-25%, 더 바람직하게는 7-15%; 시스-1,4-구조함유량이 65-95%, 바람직하게는 70-95%, 더 바람직하게는 70-92%; 및 트랜스-1,4-구조함유량이 5%이하, 바람직하게는 4.5%이하, 더 바람직하게는 0.5-4%를 갖는다.

원료 폴리부타디엔의 마이크로 구조가 상기한 범위에서 벗어난다면, 그것으로부터 유도된 변성 폴리부타디엔이 그래프트(graft), 가교화 등의 반응성이 적당하지 않다. 게다가, 변성 첨가제 사용으로 불충분한 고무성질을 갖게되어 물성의 균형 및 매트릭스의 외관에 악영향을 가져온다.

원료 폴리부타디엔의 톨루엔 용액 점도(Tcp)와 100℃에서 무니 점도(ML_{1+4})의 비, Tcp/ML_{1+4} 는 2.5이상, 바람직하게는 3-5이다.

원료 폴리부타디엔은 톨루엔 용액 점도(Tcp)가 25-600, 바람직하게는 60-300범위 및 100℃에서 무니 점도(ML_{1+4})가 10-200, 바람직하게는 25-100의 범위를 갖는 것이 바람직하다.

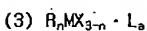
원료 폴리부타디엔의 분자량은 톨루엔 중 30℃에서 측정된 고유점도 $[\eta]$ 가 0.1-10, 특히 1-3인 것이 바람직하다. 폴리스티렌 환산 분자량은 수 평균 분자량(M_n)이 0.2×10^5 - 10×10^5 , 바람직하게는 0.5×10^5 - 5×10^5 이고, 중량 평균 분자량(M_w)이 0.5×10^5 - 20×10^5 , 바람직하게는 1×10^5 - 10×10^5 이다. 바람직한 분자량 분포 (M_w/M_n)가 1.50이상, 바람직하게는 1.6-10, 더 바람직하게는 1.8-5이다.

원료 폴리부타디엔은 예를들면, 전이금속의 메탈로센형 착화합물(A) 및 비배위성 음이온과 양이온으로 이루어진 이온성 화합물(B) 및/또는 알루미늄산으로 이루어진 촉매계의 존재하에서 부타디엔을 중합함으로써 제조할 수 있다.

또한, 원료 폴리부타디엔은 전이 금속의 메탈로센형 착화합물(A), 비배위성 음이온과 양이온으로 이루어진 이온성 화합물(B1), 주기율표 1-3족 원소의 유기금속 화합물(C) 및 물(D)을 함유하는 촉매계의 존재하에서 부타디엔을 중합함으로써 제조할 수 있다.

성분(A)인 전이금속의 메탈로센형 착화합물은 4족 전이금속(예를들면, 티탄 및 지르코늄), 5족 전이금속(예를들면, 바나듐, 니오븀 또는 탄탈), 6족 전이금속(예를들면, 크롬) 및 8족 전이금속(예를들면, 코발트 또는 니켈)과 같은 주기율표 4-8족 전이금속의 메탈로센형 착화합물을 포함한다. $CpTiCl_3$ (Cp : 시클로펜타디에닐)은 4족 전이금속 메탈로센형 착화합물의 예로 언급될 수 있다.

특히, 5족 전이금속의 메탈로센형 착화합물은 하기에 나타난 (1)-(6)로 표시된 화합물을 포함하는 것이 적당하다.



(5) $RM(O)X_2 \cdot L_a$

(6) $R_nMX_{3-n}(NR')$

(상기 식중에서 n은 1 또는 2; 및 a는 0, 1 또는 2를 나타낸다.)

상기의 화합물 중에서 $RM \cdot L_a$, $RMX_3 \cdot L_a$ 및 $RM(O)X_2 \cdot L_a$ 이 바람직하다.

상기 식에서, M은 바나듐(V), 니오븀(Nb) 또는 탄탈(Ta)과 같은 주기율표 5족의 전이금속을 나타내며, 바나듐이 바람직하다.

R은 시클로펜타디에닐기, 치환된 시클로펜타디에닐기, 인데닐기, 치환된 인데닐기, 플루오레닐기 또는 치환된 플루오레닐기를 나타낸다.

치환된 시클로펜타디에닐기, 치환된 인데닐기 및 치환된 플루오레닐기에서 치환기는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸 및 헥실과 같은 직쇄형 지방족 탄화수소기 또는 분지쇄형 지방족 탄화수소기; 페닐, 톨릴(tolyl), 나프틸 및 벤질과 같은 방향족 탄화수소기; 및 트리메틸실릴과 같은 규소 함유 탄화수소기를 포함한다. 게다가, 치환된 시클로펜타디에닐기는 디메틸실릴, 디메틸메틸렌, 메틸페닐메틸렌, 디페닐메틸렌, 에틸렌 또는 치환된 에틸렌과 같은 가교기를 통해 X의 일부가 결합된 시클로펜타디에닐 링을 갖는 것을 포함한다.

X는 수소 원자, 할로겐 원자, 1-20개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소기, 알콕시기 또는 아미노기를 나타내며, 같거나 다를 수도 있다.

할로겐 원자는 플루오르 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자를 포함한다.

1-20개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소기는 메틸, 에틸 및 프로필과 같은 직쇄형 지방족 탄화수소기 또는 분지쇄형 지방족 탄화수소기; 페닐, 톨릴, 나프틸 및 벤질과 같은 방향족 탄화수소기; 및 트리메틸실릴메틸과 같은 규소 함유 탄화수소기를 포함한다. 이들 중에서 바람직한 것은 메틸, 벤질 및 트리메틸실릴메틸이다.

알콕시기는 메톡시, 에톡시, 페톡시, 프로폭시, 부톡시, 아밀록시, 헥실옥시, 옥틸옥시, 2-에틸헥실옥시 및 테오메톡시를 포함한다.

아미노기의 예들은 디메틸아미노, 디에틸아미노, 디이소프로필아미노 및 비스트리메틸실릴아미노이다.

X는 바람직하게 수소 원자, 플루오르 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 메틸기, 에틸기, 메톡시기, 에톡시기, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기 또는 비스트리메틸실릴아미노기를 나타낸다.

L은 루이스 염기화합물, 즉, 금속에 배위될 수 있는 루이스 염기성을 나타내는 일반적인 유기 또는 무기 화합물이다. 활성 수소를 갖고 있지 않은 화합물들이 바람직하다. 이러한 화합물들의 예들은 에테르, 에스테르, 케톤, 아민, 포스핀, 실릴옥시 화합물, 올레핀, 디엔, 방향족 화합물 및 알킨이다.

NR'은 이미노기를 나타내며, 여기서 R'은 1-25개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 치환기이다. R'의 예들은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, 헥실, 옥틸 및 네오펜틸과 같은 직쇄형 지방족 탄화수소기 또는 분지쇄형 지방족 탄화수소기; 페닐, 톨릴, 나프틸, 벤질, 1-페닐에틸, 2-페닐-2-프로필, 2,6-디메틸페닐 및 3,4-디메틸페닐과 같은 방향족 탄화수소기; 및 트리메틸실릴과 같은 규소 함유 탄화수소기를 포함한다.

특히, 5족 전이금속의 메탈로센형 착화합물에서 $RV \cdot L_a$, $RVX \cdot L_a$, $R_2V \cdot L_a$, $RVX_2 \cdot L_a$, $R_2VX \cdot L_a$, $RVX_3 \cdot L_a$, $RV(O)X_2 \cdot L_a$ 등의 바나듐 화합물(M=V)이 바람직하며, 특히 $RV \cdot L_a$, $RVX_3 \cdot L_a$ 및 $RV(O)X_2 \cdot L_a$ 이 더욱 바람직하다.

$RMX_3 \cdot L_a$ 로 표현되는 화합물에서 특별한 예들은 하기의 화합물기 (i)-(xvi)를 포함한다.

(i) 시클로펜타디에닐바나듐 트리클로라이드 및 메틸시클로펜타디에닐바나듐 트리클로라이드, 에틸시클로펜타디에닐바나듐 트리클로라이드, 프로필시클로펜타디에닐바나듐 트리클로라이드 및 이소프로필시클로펜타디에닐바나듐 트리클로라이드 등의 모노(mono)치환된 시클로펜타디에닐바나듐 트리클로라이드.

(ii) 1,2-디(di)치환된 시클로펜타디에닐바나듐 트리클로라이드, 예를 들어, (1,2-디메틸시클로펜타디에닐)바나듐 트리클로라이드.

(ii a) 1,3-디치환된 시클로펜타디에닐바나듐 트리클로라이드, 예를 들어, (1,3-디메틸시클로펜타디에닐)바나듐 트리클로라이드.

(iii) 1,2,3-트리치환된 시클로펜타디에닐바나듐 트리클로라이드, 예를 들어, (1,2,3-트리메틸시클로펜타디에닐)바나듐 트리클로라이드.

(iv) 1,2,4-트리치환된 시클로펜타디에닐바나듐 트리클로라이드, 예를 들어, (1,2,4-트리메틸시클로펜타디에닐)바나듐 트리클로라이드.

(v) 테트라 치환된 시클로펜타디에닐바나듐 트리클로라이드, 예를 들어, (1,2,3,4-테트라메틸시클로펜타디에닐)바나듐 트리클로라이드.

(vi) (펜타메틸시클로펜타디에닐)바나듐 트리클로라이드와 같은 펜타 치환된 시클로펜타디에닐바나듐 트리클로라이드.

(vii) 인데닐바나듐 트리클로라이드.

(viii) (2-메틸인데닐)바나듐 트리클로라이드와 같은 치환된 인데닐바나듐 트리클로라이드.

(ix) 화합물 (i)-(viii)에서 1-3개의 염소원자가 알콕시기로, 즉, 모노알콕사이드, 디알콕사이드, 트리알콕사이드로 치환된 시클로펜타디에닐바나눔 트리(t-부톡사이드), 시클로펜타디에닐바나눔 트리(이소프로폭사이드) 및 시클로펜타디에닐바나눔 디메톡시클로라이드 등의 화합물.

(x) 화합물 (i)-(ix)에서 염소원자를 메틸기로 치환한 화합물.

(xi) (t-부틸아미도)디메틸실릴(η^5 -시클로펜타디에닐)바나눔 디클로라이드와 같이 R 및 X가 탄화수소기 또는 실릴기와 결합된 화합물.

(xii) 화합물 (xi)의 염소 원자(들)이 메틸기로 치환된 화합물.

(xiii) 화합물 (xi)의 염소 원자(들)이 알콕시기로 치환된 화합물.

(xiv) 화합물 (xiii)의 염소원자가 메틸기로 치환된 모노클로라이드 화합물.

(xv) 화합물 (i)-(viii)의 염소원자(들)이 아미도기로 치환된 시클로펜타디에닐트리스(디에틸아미도)바나눔 및 시클로펜타디에닐트리스(이소프로필아미도)바나눔 등의 화합물.

(xvi) 화합물 (xv)의 염소원자가 메틸기로 치환된 화합물.

RM(O)₂의 구체적 예들은 하기의 화합물 (xvii)-(xx)의 화합물을 포함한다.

(xvii) 메틸시클로펜타디에닐옥소바나눔 디클로라이드, 벤질시클로펜타디에닐옥소바나눔 디클로라이드 및 (1,3-디메틸시클로펜타디에닐)옥소바나눔 디클로라이드 등의 시클로펜타디에닐옥소바나눔 디클로라이드 및 치환된 시클로펜타디에닐옥소바나눔 디클로라이드. 상기의 화합물에서 염소원자(들)이 메틸기(들)로 치환되어 유도된 메틸화된 화합물도 역시 이 기에 포함된다.

(xviii) R 및 X가 아미도클로라이드 화합물과 같이 탄화수소기 또는 실릴기와 결합된 화합물로서, 예로는 (t-부틸아미도)디메틸실릴(η^5 -시클로펜타디에닐)옥소바나눔 클로라이드가 있다. 상기의 화합물에서 염소원자(들)이 메틸기(들)로 치환되어 유도된 메틸화된 화합물도 포함된다.

(xix) 시클로펜타디에닐옥소바나눔 디메톡사이드 및 시클로펜타디에닐옥소바나눔 디(이소프로폭사이드)와 같이 X 중 적어도 하나가 알콕시기인 화합물. 상기의 알콕사이드 화합물의 모노클로라이드 화합물은 염소 원자가 메틸기로 치환된 화합물일 수 있다.

(xx) (시클로펜타디에닐)비스(디에틸아미도)옥소바나눔과 같이 X가 아미도기인 화합물.

성분 (B)가 중합촉매로 구성할 경우, 이온성 화합물(B1)은 비배위성 음이온 및 양이온으로 이루어진다. 비배위성 음이온에는 테트라페닐보레이트, 테트라(플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(디플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(트리플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(테트라플루오로페닐)보레이트 및 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트를 포함한다.

양이온에는 카보늄 양이온, 옥소늄 양이온, 암모늄 양이온, 포스포늄 양이온, 시클로헥실트리에닐 양이온 및 전이금속을 함유하는 페로세늄 양이온(ferrocenium cation)을 포함한다.

카보늄 양이온의 예들은 트리페닐카보늄 양이온과 같은 트리 치환된 카보늄 양이온들 및 트리(메틸페닐)카보늄 양이온과 트리(디메틸페닐)카보늄 양이온과 같은 트리(치환된 페닐)카보늄 양이온을 포함한다.

암모늄 양이온의 예들은 트리메틸암모늄 양이온, 트리에틸암모늄 양이온, 트리프로필암모늄 양이온, 트리부틸암모늄 양이온 및 트리(n-부틸)암모늄 양이온 등과 같은 트리알킬암모늄 양이온들; N,N-디메틸아닐리늄 양이온 및 N,N-디에틸아닐리늄 양이온 등과 같은 N,N-디알킬아닐리늄 양이온들; 디이소프로필암모늄 양이온과 같은 디알킬암모늄 양이온들을 포함한다.

포스포늄 양이온의 예들은 트리페닐포스포늄 양이온과 같은 트리아릴포스포늄 양이온들을 포함한다.

상기의 비배위성 음이온 및 양이온은 적당한 이온성 화합물을 제공하기 위해 적절하게 선택하여 조합할 수 있다.

이온성 화합물에서 트리페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐카보늄 테트라키스(플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 및 1,1'-디메틸페로세늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트가 바람직하다. 상기의 이온성 화합물들은 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

성분 (B)로서 알루미녹산 (B2)는 유기알루미늄 화합물이 촉합제와 접촉하여 얻어진 화합물로, 일반식 $(-Al(R')O-)_n$ 로 표현되는 비환형(acyclic) 알루미녹산 및 환형(cyclic) 알루미녹산을 포함한다. 상기의 일반식에서, R'는 1-10개의 탄소원자를 갖는 탄화수소기를 나타내며, 일부는 할로겐원자 및/또는 알콕시기로 치환될 수 있고; n은 5 이상, 바람직하게는 10 이상의 중합도를 나타낸다. R'는 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필 또는 이소부틸기를 나타내며, 메틸기가 바람직하다. 알루미녹산의 원료 물질로 사용될 수 있는 유기알루미늄 화합물은 예로 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄 및 트리아이소부틸알루미늄 및 그의 혼합물 등과 같은 트리알루미늄 화합물을 포함한다. 트리메틸알루미늄 및 트리부틸알루미늄의 혼합물로 생성된 알루미녹산이 성분 (B2)로 적당하다.

촉합제는 전형적으로 물이다. 게다가, 트리알킬알루미늄이 촉합반응을 하도록 하는 적절한 촉합제로는 무기물의 흡착수(adsorbed water) 또는 디올(diols)을 사용할 수 있다.

본 발명에서, 부타디엔의 중합은 성분 (A) 및 (B)에 주기를표 1-3족 유기금속 화합물 (C)을 조합시킨것의 존재하에 수행될 수 있다. 성분 (C)의 첨가는 촉매계의 중합활성을 증대하는데 효과적이다. 1-3족 원소의 유기금속 화합물은 유기알루미늄 화합물들, 유기리튬 화합물들, 유기마그네슘 화합물들, 유기이연 화합물들 및 유기붕소 화합물들을 포함한다.

성분 (C)로서 유기금속 화합물의 예들로는 메틸리튬, 부틸리튬, 페닐리튬, 비스트리메틸실릴메틸 리튬, 디부틸마그네슘, 디헥실마그네슘, 디에틸아연, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아소부틸알루미늄, 붕소 트리플루오라이드 및 트리페닐붕소가 있다.

게다가, 에틸마그네슘 클로라이드, 디메틸알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 세스퀴(sesqui)에틸알루미늄 클로라이드 및 에틸알루미늄 디클로라이드와 같은 유기 금속 할로겐화물; 디에틸알루미늄 수소화물 및 세스퀴에틸알루미늄 수소화물과 같은 유기 금속 수소화물이 성분 (C)로 유용하다. 상기의 유기금속 화합물들은 단독으로 또는 2종 이상의 조합으로 사용될 수 있다.

촉매계는 (A) RMX_3 , 예로 시클로펜타디에닐바나듐 트리클로라이드 ($CpVCl_3$) 또는 $RM(O)X_2$, 예로 시클로펜타디에닐옥소바나듐 디클로라이드 ($CpV(O)Cl_2$), (B) 트리페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 및 (C) 트리에틸알루미늄과 같은 트리알킬알루미늄을 함유하는 것이 바람직하다.

이온성 화합물이 성분 (B)로 이용될 경우, 상기의 알루미늄산이 조합에서 성분 (C)로 사용될 수 있다.

촉매 성분의 비는 다양한 조건 및 조합에 따라 변화되지만, 성분 (B)의 알루미늄산과 성분 (A)의 메탈로센형 착화합물의 바람직한 몰비 (B)/(A)는 1-100,000, 바람직하게는 10-10,000; 성분 (B)와 성분 (A)로 이온성 화합물의 바람직한 몰비, (B)/(A)는 0.1-10, 바람직하게는 0.5-5; 성분 (C)와 성분 (A)의 바람직한 몰비, (C)/(A)는 0.1-10,000, 바람직하게는 10-1,000이다.

촉매계가 성분 (D)로 물을 더 함유하는 것이 바람직하다. 성분 (C)와 성분 (D)의 몰비, (C)/(D)는 0.66-5, 바람직하게는 0.7-1.5이다.

촉매 성분들의 첨가순서는 특히 제한적이지 않다.

필요에 따라, 중합시 수소가 분자량 조절을 위해 존재할 수 있다. 수소의 존재량은 바람직하게는 부타디엔 1몰당 500mmol 이하, 더 바람직하게는 50mmol 이하이거나, 20°C, 1 기압에서 바람직하게는 부타디엔 1몰당 12% 이하, 더 바람직하게는 1.2% 이하이다.

중합순서에서 전이금속 촉매를 첨가하여 변성시키기 전에, 중합되는 부타디엔의 일부 또는 전부가 첨가될 수 있다. 전자에서 상기 촉매성분들의 혼합물은 부타디엔 모노머 또는 부타디엔 모노머 용액의 잔부로 혼합될 수 있다. 부타디엔 모노머 또는 부타디엔 모노머 용액의 잔부는 중합반응 완료 후 및 하기에서 설명되는 전이금속 촉매의 첨가 전 또는 후에 첨가된다.

모노머로 부타디엔은 다른 모노머들의 소량과 조합하여 사용할 수 있다. 조합에 사용될 수 있는 다른 모노머들의 예들은 이소프렌, 1,3-펜타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 2,3-디메틸부타디엔, 2-메틸펜타디엔, 4-메틸펜타디엔 및 2,4-헥사디엔 등의 공액(conjugated) 디엔; 에틸렌, 프로필렌, 부텐-1, 부텐-2, 이소부텐, 펜텐-1, 4-메틸펜텐-1, 헥센-1 및 옥탄-1 등의 비활형 모노올레핀; 시클로펜텐, 시클로헥센 및 노보넨(norbornene) 등의 환형 모노올레핀; 스티렌 및 α -메틸스티렌 등의 방향족 비닐화합물; 및 디시클로펜타디엔, 5-에틸디엔-2-노보넨 및 1,5-헥사디엔의 비공액 디올레핀을 포함한다.

중합방법은 특별히 제한되지 않으며, 용액중합, 벌크중합 등이 적용될 수 있다. 벌크중합에서, 1,3-부타디엔이 중합 용매로 제공한다. 용액중합에 유용한 용매들은 톨루엔, 벤젠 및 크실렌 방향족 탄화수소; n-헥산, 부탄, 헵탄 및 펜탄의 지방족 탄화수소; 시클로펜탄 및 시클로헥산의 지방족 고리(alicyclic) 탄화수소; 1-부텐 및 2-부텐의 올레핀계 탄화수소; 미네랄 스피리트(spirit), 용매 나프타 및 케로신(kerosine) 등의 탄화수소 용매류 및 메틸렌 클로라이드의 할로겐화된 탄화수소들을 포함한다.

본 발명에서 모노머를 상기의 촉매의 존재하에 소정 온도에서 예비 중합하는 것이 바람직하다. 예비중합은 기체상 중합, 용액 중합, 슬러리 중합, 벌크 중합 등으로 시행된다. 예비중합으로 얻어진 교형물 또는 용액은 분리된 후 또는 생성되었을때 본 중합에 이용된다.

중합은 바람직하게는 -100-200°C, 더 바람직하게는 -50-120°C에서 2분-12시간, 더 바람직하게는 5분-6시간 동안 이루어진다.

중합 반응이 소정의 중합비로 이루어진 후, 전이금속 촉매가 고분자 체인을 변성시키기 위해 반응계에 첨가된다.

본 발명에서 사용될 수 있는 전이금속 촉매는 바람직하게는 (1) 전이금속 화합물, (2) 유기 알루미늄 화합물 및 (3) 물로 이루어진 계이다.

전이금속 촉매의 전이금속 화합물은 티탄 화합물들, 지르코늄 화합물들, 바나듐 화합물들, 크롬 화합물들, 망간 화합물들, 철 화합물들, 루테튬 화합물들, 코발트 화합물들, 니켈 화합물들, 팔라듐 화합물들, 구리 화합물들, 은 화합물들 및 아연 화합물들을 포함하며, 코발트 화합물들이 바람직하다.

코발트 화합물들은 바람직하게 코발트의 염 또는 착물을 포함한다. 코발트 염의 적절한 예들로는 코발트 클로라이드, 코발트 브로마이드, 코발트 나이트레이트, 코발트 옥살레이트, 코발트 나프테네이트(naphthenate), 코발트 버사테이트(versate), 코발트 아세테이트 및 코발트 말로네이트가 있다. 코발트 착물의 적절한 예들로는 비스아세틸아세토네이도코발트, 트리아세틸아세토네이도코발트, 비스(에틸 아세토아세토)코발트, 트리아세틸포스핀 착물, 트리알킬포스핀 착물, 피리딘 착물 및 피코린 착물 등의 할로겐화된 코발트의 유기염기 착물 및 할로겐화된 코발트의 에틸알콜 착물 등이 있다.

상기의 코발트 화합물에서 바람직한 것은 코발트 옥살레이트, 코발트 나프테네이트, 코발트 버사테이트, 비스아세틸아세토네이도코발트 및 트리아세틸아세토네이도코발트이다.

전이금속 촉매의 유기알루미늄 화합물은 트리에틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아소부틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 트리데실알루미늄 등과 같은 트리알킬알루미늄; 디메틸알루미늄 클로라이드, 디메틸알루미늄 브로마이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄 브로마이드, 디에틸알루미늄 아이오다이드, 디부틸알루미늄 클로라이드, 디부틸알루미늄 브로마이드, 디부틸알루미늄 아이오다이드

드 등과 같은 디알킬알루미늄 할로겐화물; 메틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 메틸알루미늄 세스퀴브로마이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴브로마이드 등의 알킬알루미늄 세스퀴 할로겐화물; 메틸알루미늄 디클로라이드, 메틸알루미늄 디브로마이드, 에틸알루미늄 디클로라이드, 에틸알루미늄 디브로마이드, 부틸알루미늄 디클로라이드, 부틸알루미늄 디브로마이드 등과 같은 모노알킬알루미늄 할로겐화물을 포함한다. 상기의 알루미늄 화합물들은 단독으로 또는 2종 이상의 혼합으로 사용될 수 있으며, 이들 중 디에틸알루미늄 클로라이드가 특히 바람직하다.

코발트 화합물과 같은 전이금속 화합물의 첨가량은 원하는 분기도에 따라 넓은 범위에서 다양해질 수 있으며, 폴리부타디엔 1몰당 바람직하게는 1×10^{-7} ~ 1×10^{-3} mol, 더 바람직하게는 5×10^{-7} ~ 1×10^{-4} mol이다.

사용되는 유기알루미늄 화합물의 첨가량은 원하는 분기도에 따라 넓은 범위에서 다양해질 수 있으며, 바람직하게는 변성 반응에 존재하는 부타디엔 1몰당 1×10^{-5} ~ 5×10^{-2} mol, 더 바람직하게는 5×10^{-5} ~ 1×10^{-2} mol이다.

물은 원하는 분기도에 따라 임의의 양으로 사용된다. 첨가량은 유기알루미늄 화합물 1mol당 1.5mol이하, 더 바람직하게는 1mol이하이다.

중합이 소정 시간동안 수행된 후, 알콜과 같은 반응억제제(inhibitor)가 중합을 정지시키기 위해 반응계에 첨가된다. 필요하다면, 중합조(polymerization tank)내부 압력은 조절된다. 얻어진 변성 폴리부타디엔은 세척, 건조공정 등의 후처리를 한다.

본 발명에 의한 변성 폴리부타디엔은 3이하, 바람직하게는 0.9-3, 더 바람직하게는 1.2-2.5의 T_{cp}/ML_{1+4} 비를 갖고 있다.

변성 폴리부타디엔은 바람직하게는 30-300, 더 바람직하게는 45-200의 T_{cp} 를 갖고 있다. 변성 폴리부타디엔은 10-200, 바람직하게는 25-100의 ML_{1+4} (100°C)를 갖고 있다. 변성 폴리부타디엔은 바람직하게는 20mg/min미만, 더 바람직하게는 15mg/min미만의 콜드 유속(CF)을 갖는다.

본 발명을 실시예로 더 자세히 설명하겠지만, 본 발명이 여기에 한정된 것이라고 이해해서는 안된다. 폴리부타디엔의 마이크로 구조, 고유점도[η], 톨루엔 용액점도(T_{cp}), 무니 점도(ML_{1+4} , 100°C) 및 콜드 유속은 하기의 방법으로 측정하였다.

1) 마이크로 구조

폴리부타디엔의 마이크로 구조는 적외선 흡수스펙트럼에서 시스-1,4-구조는 $740cm^{-1}$, 트랜스-1,4-구조는 $967cm^{-1}$ 및 1,2-구조(비닐)은 $910cm^{-1}$ 에서 나온 흡수강도 비로 산출하였다.

2) 고유점도[η]

톨루엔 용액을 사용하여 30°C에서 측정되었다.

3) T_{cp}

고분자 2.28g을 톨루엔 50ml에 용해하고, 톨루엔 용액 점도를 25°C에서 캐논 펜스케 점도계(Canon Fenske viscometer) No.400으로 측정하였다. 표준액으로 점도계 교정용 표준액(JIS Z8809)을 사용하였다.

4) ML_{1+4} , 100°C

JIS K6300에 준하여 측정되었다.

5) CF

콜드 유속(CF:mg/min)은 50°C에서 보관된 고분자를 180mmHg의 압력차로 내경 6.4mm의 유리관을 이용하여 10분동안 흡인시키고, 흡인된 고분자의 무게는 10분으로 나누어 측정하였다.

[합성에 1]

원료 폴리부타디엔의 제조

1.7ℓ 오토클레이브 안을 질소로 치환하고, 시클로헥산 260ml 및 부타디엔 140ml을 넣고 교반하였다. 혼합물에 물 6μℓ를 첨가하고 30분동안 혼합하였다. 20°C, 1기압에서 수소기체 90ml양을 적분 질량흐름기(integrating mass flow meter)로 측정하여 오토클레이브에 주입하였다. 트리에틸알루미늄(TEA) 1mol/ℓ의 톨루엔 용액 0.36ml를 첨가하였다. 3분동안 교반한 후, 시클로펜타디에닐바나듐 트리클로라이드($CpVCl_3$)의 5mmol/ℓ의 톨루엔 용액 0.4ml 및 트리페닐카보늄 테트라키소(펜타플루오로페닐)보레이트($Ph_3CB(C_6F_5)_4$)의 2.5mmol/ℓ의 톨루엔 용액 1.2ml를 첨가하고, 중합온도 40°C에서 30분동안 중합을 수행하였다. 반응 후, 2,6-디-*t*-부틸-*p*-크레졸을 함유하는 에탄올을 첨가하여 반응을 정지시키고, 그 용매를 증발시켜 제거하여 40g의 폴리부타디엔을 얻었다. 합성에 1의 폴리부타디엔은 실시예 1-7 및 비교예 1-2의 원료 폴리부타디엔으로 간주한다. 얻어진 고분자의 물리적 성질은 표 2에 나타내었다.

<실시예 1>

변성 폴리부타디엔의 제조:

부타디엔을 합성에 1(40°C×30분)과 동일한 방법으로 중합하였다. 반응 혼합물에 300mg/ℓ의 물을 함유하는 톨루엔 4.2ml, 디에틸알루미늄 클로라이드(DEAC)의 1mol/ℓ의 톨루엔용액 4ml 및 코발트 옥타레이트($Co(Oct)_2$)의 5mmol/ℓ의 톨루엔용액 2ml를 첨가하고, 40°C에서 10분동안 반응시켰다. 반응 후, 2,6-디-*t*-부틸-*p*-크레졸을 함유하는 에탄올을 첨가하여 반응을 정지시키고, 그 용매를 증발시켜 제거하여 변성 폴리부타디엔을 얻었다. 중합 결과를 표 1 및 2에 나타내었다.

<실시에 2>

변성 폴리부타디엔의 제조:

중합 후, 첨가하는 물 함유 톨루엔(300mg/ℓ)을 8.4ml로 변화시키는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다. 중합 결과는 표 1 및 2에 나타내었다.

<실시에 3>

변성 폴리부타디엔의 제조:

중합 후, 첨가하는 물 함유 톨루엔(300mg/ℓ)을 대신하여, 5μℓ의 물을 첨가하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다. 중합 결과는 표 1 및 2에 나타내었다.

<실시에 4>

변성 폴리부타디엔의 제조:

중합 후, 첨가하는 물 함유 톨루엔(300mg/ℓ)을 대신하여, 10μℓ의 물을 첨가하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다. 중합 결과는 표 1 및 2에 나타내었다.

<실시에 5>

변성 폴리부타디엔의 제조:

중합 후, 변성 반응 시간을 5분으로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 제조하였다. 중합 결과는 표 1 및 2에 나타내었다.

<실시에 6>

변성 폴리부타디엔의 제조:

중합 후, 변성 반응 시간을 5분으로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 제조하였다. 중합 결과는 표 1 및 2에 나타내었다.

<실시에 7>

변성 폴리부타디엔의 제조:

중합 후, 변성 반응 시간을 15분으로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 제조하였다. 중합 결과는 표 1 및 2에 나타내었다.

<비교예 1>

폴리부타디엔의 제조:

부타디엔을 합성에 1과 동일한 방법(40℃×30분)으로 중합하였다. 다른 것의 첨가없이, 혼합을 10분 동안 지속하였다(전체 중합시간: 40분). 중합 결과는 표 1 및 2에 나타내었다.

<비교예 2>

폴리부타디엔의 제조:

중합 후 코발트 옥틸레이트를 첨가하지 않는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다. 중합 결과는 표 1 및 2에 나타내었다.

[합성에 2]

원료 폴리부타디엔의 제조:

1.7ℓ 오토클레이브 안을 질소로 치환하고, 시클로헥산 260ml 및 부타디엔 140ml을 넣고 교반하였다. 혼합물에 물 6μℓ를 첨가하고 30분동안 교반하였다. 20℃, 1기압에서 수소기체 95ml양을 적분 질량흐름기로 측정하여 오토클레이브에 주입하였다. 그 다음 트리에틸알루미늄(TEA)의 1mol/ℓ의 톨루엔 용액 0.36ml를 첨가하였다. 3분동안 교반한 후 시클로펜타디에닐바나움 트리클로라이드(CpVCl₃)의 5mmol/ℓ의 톨루엔 용액 0.42ml 및 트리페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (Ph₃C⁺(C₆F₅)₄⁻)의 2.5mmol/ℓ의 톨루엔 용액 1.25ml를 첨가하고, 중합온도 40℃에서 30분동안 중합을 수행하였다. 반응 후, 2,6-디-*t*-부틸-*p*-크레졸을 함유하는 에탄올을 첨가하여 반응을 정지시키고, 그 용매를 증발시켜 제거하여 41g의 폴리부타디엔을 얻었다. 합성에 2의 폴리부타디엔은 실시예 8-11 및 비교예 3의 원료 폴리부타디엔으로 간주한다.

<실시에 8>

변성 폴리부타디엔의 제조:

부타디엔을 합성에 2(40℃×30분)과 동일한 방법으로 중합하였다. 반응 혼합물에 300mg/ℓ의 물을 함유하는 톨루엔 8.4ml, 디에틸알루미늄 클로라이드(DEAC)의 1mol/ℓ의 톨루엔용액 2ml 및 코발트 옥틸레이트(Co(Oct)₂)의 5mmol/ℓ의 톨루엔용액 1ml를 첨가하여, 40℃에서 5분동안 반응시켰다. 반응 후, 2,6-디-*t*-부틸-*p*-크레졸을 함유하는 에탄올을 첨가하여 반응을 정지시키고, 그 용매를 증발시켜 제거하여 변성 폴리부타디엔을 얻었다. 중합 결과를 표 3 및 4에 나타내었다.

<실시에 9>

변성 폴리부타디엔의 제조:

중합 후, 첨가하는 물 함유 톨루엔(300mg/ℓ)을 5μℓ 물로 변화시키는 것을 제외하고는 실시예 8과 동일한

방법으로 제조하였다. 중합 결과는 표 3 및 4에 나타내었다.

<실시예 10>

변성 폴리부타디엔의 제조:

중합 후, 첨가하는 물 함유 톨루엔(300mg/ℓ)을 8μℓ 물로 변화시키는 것을 제외하고는 실시예 8과 동일한 방법으로 제조하였다. 중합 결과는 표 3 및 4에 나타내었다.

<실시예 11>

변성 폴리부타디엔의 제조:

디에틸알루미늄 클로라이드(DEAC)의 톨루엔 용액의 양 및 코발트 옥탈레이트($\text{Co}(\text{OCT})_2$)의 톨루엔 용액의 양을 각각 1mℓ 및 0.5mℓ로 변화시키는 것을 제외하고는 실시예 9와 동일한 방법으로 제조하였다. 중합의 결과는 표 3 및 4에 나타내었다.

<비교예 3>

폴리부타디엔의 제조:

부타디엔을 합성에 2와 동일한 방법(40℃×30분)으로 중합하였다. 다른 것의 첨가없이, 혼합을 5분 동안 지속하였다(전체 중합시간: 35분). 중합 결과는 표 3 및 4에 나타내었다.

[합성에 3]

원료 폴리부타디엔의 중합:

1.7ℓ 오토클레이브 안을 질소로 치환하고, 시클로헥산 260mℓ 및 부타디엔 140mℓ을 넣고 교반하였다. 혼합 물에 물 5μℓ를 첨가하고 30분동안 교반하였다. 20℃, 1기압에서 수소기체 100mℓ양을 적분 질량흐름기로 측정하여 오토클레이브속에 주입하였다. 그 다음 트리에틸알루미늄(TEA)의 1mol/ℓ의 톨루엔 용액 0.36mℓ를 첨가하였다. 3분동안 교반한 후, 시클로펜타디에닐바나듐 트리클로라이드(CpVCl_3)의 5mmol/ℓ의 톨루엔 용액 0.5mℓ 및 트리페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 ($\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$)의 2.5mmol/ℓ의 톨루엔 용액 1.5mℓ를 첨가하고, 중합온도 40℃에서 30분동안 중합을 수행하였다. 반응 후, 2,6-디-*t*-부틸-*p*-크레졸을 함유하는 에탄올을 첨가하여 반응을 정지시키고, 그 용매를 증발시켜 제거하여 40g의 폴리부타디엔을 얻었다. 얻어진 고분자의 물리적 성질은 표 6에 나타내었다. 합성에 3의 폴리부타디엔은 실시예 12-16의 원료 폴리부타디엔으로 간주한다.

<실시예 12>

변성 폴리부타디엔의 제조:

20℃, 1기압에서 측정된 수소의 첨가량을 115mℓ로 변화시키는 것을 제외하고는 합성에 3과 동일한 방법으로 중합하였다. 반응 혼합물에 300mg/ℓ의 물을 함유하는 톨루엔 10mℓ, 디에틸알루미늄 클로라이드(DEAC)의 1mol/ℓ의 톨루엔용액 0.2mℓ 및 코발트 옥탈레이트($\text{Co}(\text{Oct})_2$)의 5mmol/ℓ의 톨루엔용액 0.5mℓ를 첨가하여 40℃에서 15분동안 반응하였다. 반응 후, 2,6-디-*t*-부틸-*p*-크레졸을 함유하는 에탄올을 첨가하여 반응을 정지시키고, 그 용매를 증발시켜 제거하여 변성 폴리부타디엔을 얻었다. 중합 결과를 표 5 및 6에 나타내었다.

<실시예 13>

변성 폴리부타디엔의 제조:

중합 후, 20℃, 1기압에서 측정된 수소첨가량을 130mℓ로 변화시키고, 물 함유 톨루엔(300mg/ℓ)을 대신하여 7μℓ의 물을 첨가하고, DEAC의 톨루엔 용액의 양을 0.5mℓ로 변화시키는 것을 제외하고는 실시예 12와 동일한 방법으로 제조하였으며, 중합 결과는 표 5 및 6에 나타내었다.

<실시예 14>

변성 폴리부타디엔의 제조:

1.7ℓ 오토클레이브 안을 질소로 치환하고, 시클로헥산 260mℓ 및 부타디엔 140mℓ을 넣고 교반하였다. 혼합 물에 물 5μℓ를 첨가하고 30분동안 교반하였다. 20℃, 1기압에서 수소기체 110mℓ양을 적분 질량흐름기로 측정하여 오토클레이브속에 주입하였다. 그 다음 트리에틸알루미늄(TEA)의 1mol/ℓ의 톨루엔 용액 0.36mℓ를 첨가하였다. 3분동안 교반한 후, 시클로펜타디에닐바나듐 트리클로라이드(CpVCl_3)의 5mmol/ℓ의 톨루엔 용액 0.5mℓ 및 트리페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 ($\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$)의 2.5mmol/ℓ의 톨루엔 용액 1.5mℓ를 첨가하고, 중합온도 40℃에서 30분동안 중합을 수행하였다. 게다가, 물 300mg/ℓ를 함유하는 톨루엔 4.8mℓ, 디에틸알루미늄 클로라이드(DEAC)의 1mol/ℓ의 톨루엔 용액 0.1mℓ 및 코발트 옥탈레이트($\text{Co}(\text{Oct})_2$)의 5mmol/ℓ의 톨루엔 용액 0.5mℓ를 첨가하여 40℃에서 30분동안 반응하였다. 반응 후, 2,6-디-*t*-부틸-*p*-크레졸을 함유하는 에탄올을 첨가하여 반응을 정지시키고, 그 용매를 증발시켜 제거하여 변성 폴리부타디엔을 얻었다. 중합 결과는 표 5 및 6에 나타내었다.

<실시예 15>

변성 폴리부타디엔의 제조:

중합 후, 20℃, 1기압에서 측정된 수소첨가량을 140mℓ로 변화시키고, 물 함유 톨루엔(300mg/ℓ)을 대신하여 5μℓ의 물을 첨가하고, DEAC의 톨루엔 용액 양을 0.3mℓ로 변화시키는 것을 제외하고는 실시예 14와 동일한 방법으로 제조하였으며, 중합 결과는 표 5 및 6에 나타내었다.

<실시에 16>

변성 폴리부타디엔의 제조:

중합 후, 8 μ l의 물을 첨가하고, DEAC의 톨루엔 용액의 양을 0.5ml로 변화시키는 것을 제외하고는 실시예 15와 동일한 방법으로 제조하였으며, 중합 결과는 표 5 및 6에 나타내었다.

[합성에 4]

원료 폴리부타디엔의 제조:

1.7l 오토클레이브 안을 질소로 치환하고, 시클로헥산 260ml 및 부타디엔 140ml를 넣고 교반하였다. 혼합물에 물 5.4 μ l을 첨가하고 30분동안 교반하였다. 20 $^{\circ}$ C, 1기압에서 수소기체 100ml양을 적분 질량흐름기로 측정하여 오토클레이브속에 주입하였다. 그 다음 트리에틸알루미늄(TEA)의 1mol/l의 톨루엔 용액 0.36ml를 첨가하였다. 3분동안 교반한 후, 시클로펜타디에닐바나듐 트리클로라이드(CpVC1₃)의 5mmol/l의 톨루엔 용액 0.5ml 및 트리페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (Ph₃CB(C₆F₅)₄)의 2.5mmol/l의 톨루엔 용액 1.5ml를 첨가하고, 중합온도 40 $^{\circ}$ C에서 30분동안 중합을 수행하였다. 반응 후, 2,6-디-*t*-부틸-p-크레졸을 함유하는 에탄올을 첨가하여 반응을 정지시키고, 그 용매를 증발시켜 제거하여 42g의 폴리부타디엔을 얻었다. 얻어진 폴리부타디엔의 물리적 성질은 표 8에 나타내었다. 얻어진 폴리부타디엔은 실시예 17-22의 원료 폴리부타디엔으로 간주한다.

<실시에 17>

변성 폴리부타디엔의 제조:

부타디엔을 20 $^{\circ}$ C, 1기압에서 측정된 수소첨가량을 110ml로 변화시키는 것을 제외하고는 합성에 4(40 $^{\circ}$ C \times 30분)와 동일한 방법으로 중합하였다. 반응 혼합물에 물 6 μ l, 디에틸알루미늄 클로라이드(DEAC)의 1mol/l의 톨루엔용액 1ml 및 코발트 옥탈레이트(Co(Oct)₂)의 5mmol/l의 톨루엔용액 0.5ml를 첨가하여, 40 $^{\circ}$ C에서 15분동안 반응하였다. 반응 후, 2,6-디-*t*-부틸-p-크레졸을 함유하는 에탄올을 첨가하여 반응을 정지시키고, 그 용매를 증발시켜 제거하여 변성 폴리부타디엔을 얻었다. 중합 결과를 표 7 및 8에 나타내었다.

<실시에 18>

변성 폴리부타디엔의 제조

20 $^{\circ}$ C, 1기압에서 측정된 수소첨가량을 125ml로 변화시키는 것을 제외하고는 실시예 17과 동일한 방법으로 시행하였고, 중합 후 1,3-부타디엔 31g(50ml)을 부가적으로 첨가하였다. 중합 결과는 표 7 및 8에 나타내었다.

<실시에 19>

변성 폴리부타디엔의 제조

20 $^{\circ}$ C, 1기압에서 측정된 수소첨가량을 130ml로 변화시키는 것을 제외하고는 실시예 17과 동일한 방법으로 시행하였고, 중합 후 1,3-부타디엔 62g(100ml)을 부가적으로 첨가하였다. 중합 결과는 표 7 및 8에 나타내었다.

<실시에 20>

변성 폴리부타디엔의 제조

20 $^{\circ}$ C, 1기압에서 측정된 수소첨가량을 100ml로, 물 함유 톨루엔(300 μ g/l) 용액, DEAC 톨루엔 용액 및 코발트 옥탈레이트 톨루엔 용액을 각각 4.2ml, 0.1ml 및 0.5ml로 변화시키는 것을 제외하고는 실시예 17과 동일한 방법으로 시행하였다. 중합 결과는 표 7 및 8에 나타내었다.

<실시에 21>

변성 폴리부타디엔의 제조:

20 $^{\circ}$ C, 1기압에서 측정된 수소첨가량을 105ml로 변화시키고, 중합 후 부가적으로 1,3-부타디엔 31g(50ml)을 첨가하는 것을 제외하고는 실시예 20과 동일한 방법으로 중합하였다. 중합 결과는 표 7 및 8에 나타내었다.

<실시에 22>

변성 폴리부타디엔의 제조:

20 $^{\circ}$ C, 1기압에서 측정된 수소첨가량을 105ml로 변화시키고, 중합 후 부가적으로 1,3-부타디엔 62g(100ml)을 첨가하는 것을 제외하고는 실시예 20과 동일한 방법으로 중합하였다. 중합 결과는 표 7 및 8에 나타내었다.

[표 1]

	H ₂ O (mmol)	DEAC (mmol)	Co(Oct) ₂ (μ mmol)	반응 온도 ($^{\circ}$ C)	반응 시간 (분)	수율 (g)
실시에 1	0.07	4	10	40	10	43
실시에 2	0.14	4	10	40	10	44

실시예 3	0.28	4	10	40	10	45
실시예 4	0.56	4	10	40	10	44
실시예 5	0.14	4	10	40	5	40
실시예 6	0.28	4	10	40	5	42
실시예 7	0.28	4	10	40	15	40
비교예 1	0	0	0	40	10	47
비교예 2	0.28	4	0	40	10	47

[표 2]

	마이크로 구조(%)			[η]	Tcp	ML ₁₊₄	Tcp/ML ₁₊₄	CF (mg/min)
	시스	트랜스	1,2-					
합성예 1	87.6	1.3	11.1	2.30	105.4	35.1	3.0	28.2
실시예 1	87.8	0.8	11.4	2.31	107.0	40.8	2.6	14.7
실시예 2	87.8	0.9	11.3	2.25	96.4	40.5	2.4	14.9
실시예 3	87.6	1.2	11.2	2.40	118.7	55.9	2.1	3.9
실시예 4	88.2	1.3	10.5	2.03	55.0	50.6	1.1	1.7
실시예 5	87.8	0.9	11.3	2.21	88.3	37.7	2.3	17.6
실시예 6	87.7	1.0	11.3	2.38	118.1	48.5	2.4	9.5
실시예 7	87.4	1.4	11.2	2.08	63.6	37.5	1.7	11.1
비교예 1	87.5	1.0	11.5	2.38	117.8	37.8	3.1	24.1
비교예 2	87.6	1.1	11.3	2.53	146.6	42.4	3.5	17.6

[표 3]

	H ₂ O (mmol)	DEAC (mmol)	Co(Oct) ₂ (μ mol)	반응 온도 (°C)	반응 시간 (분)	수율 (g)
실시예 8	0.14	2	5	40	5	42
실시예 9	0.28	2	5	40	5	47
실시예 10	0.44	2	5	40	5	49
실시예 11	0.28	1	2.5	40	5	40
비교예 3	0	0	0	40	5	45

[표 4]

	마이크로 구조(%)			[η]	Tcp	ML ₁₊₄	Tcp/ML ₁₊₄	CF (mg/min)
	시스	트랜스	1,2-					
합성예 2	87.6	1.2	11.2	2.42	126.0	39.4	3.2	21.9
실시예 8	87.8	0.8	11.4	2.47	134.2	48.1	2.8	11.5
실시예 9	87.9	0.9	11.2	2.49	138.6	59.9	2.3	3.0
실시예 10	87.9	0.9	11.2	2.50	139.9	67.9	2.1	1.1
실시예 11	87.8	1.1	11.1	2.23	90.9	45.9	2.0	6.4
비교예 3	87.7	0.8	11.5	2.60	158.3	44.1	3.6	19.0

[표 5]

	H ₂ (mL)	H ₂ O (mmol)	DEAC (mmol)	Co(Oct) ₂ (μ mol)	반응 온도 (°C)	반응 시간 (분)	수율 (g)
실시예 12	115	0.17	0.2	2.5	40	15	43

실시에 13	130	0.39	0.5	2.5	40	15	48
실시에 14	110	0.08	0.1	2.5	40	30	39
실시에 15	140	0.28	0.3	2.5	40	30	48
실시에 16	140	0.44	0.5	2.5	40	30	43

[표 6]

	마이크로 구조(%)			[η]	Tcp	ML ₁₊₄	Tcp/ML ₁₊₄	CF (mg/min)
	시스	트랜스	1,2-					
합성에 3	87.8	1.0	11.2	2.49	138.0	39.2	3.5	24.8
실시에 12	88.3	0.9	10.8	2.30	103.9	50.6	2.1	5.5
실시에 13	88.1	1.2	10.7	2.10	68.6	34.8	2.0	17.9
실시에 14	87.3	1.3	11.4	2.36	115.5	38.5	3.0	21.8
실시에 15	88.0	1.0	11.0	2.31	106.6	45.3	2.4	9.9
실시에 16	87.6	1.2	11.2	2.16	78.3	37.2	2.1	15.9

[표 7]

	H ₂ (mL)	첨가 모노머	H ₂ O (mmol)	DEAC (mmol)	Co(Oct) ₂ (μ mol)	반응시간 (분)	수율 (g)
실시에 17	110	0	0.33	1.0	2.5	15	46
실시에 18	125	31	0.33	1.0	2.5	15	50
실시에 19	130	62	0.33	1.0	2.5	15	59
실시에 20	100	0	0.07	0.1	2.5	15	48
실시에 21	105	31	0.07	0.1	2.5	15	50
실시에 22	105	62	0.07	0.1	2.5	15	53

[표 8]

	마이크로 구조(%)			[η]	Tcp	ML ₁₊₄	Tcp/ML ₁₊₄	CF (mg/min)
	시스	트랜스	1,2-					
합성에 4	87.8	1.0	11.2	2.14	74.4	26.1	2.9	59.3
실시에 17	88.7	0.9	10.4	2.25	95.3	39.7	2.4	15.3
실시에 18	89.7	1.0	9.3	2.06	61.5	35.2	1.7	15.0
실시에 19	91.0	1.0	8.0	2.35	113.2	58.1	1.9	2.7
실시에 20	88.2	0.9	10.9	2.22	89.8	38.6	2.3	16.1
실시에 21	89.1	1.0	9.9	2.24	92.3	38.9	2.4	16.1
실시에 22	90.2	1.0	8.8	2.30	104.5	47.5	2.2	7.7

상기의 실시예에서 명백하듯이, 본 발명에 따른 변형 폴리부타디엔은 원료 고선형 원료 폴리부타디엔과 비교하여 적당한 1,2-구조함유량으로 고-시스-1,4-구조를 갖는 원료 폴리부타디엔의 마이크로 구조를 유지하면서 선형성의 저하 및 골드 흐름성질의 향상을 갖고 있다.

따라서, 상기에서 설명한 본 발명은 다양한 방법으로 변형될 수 있음이 명백하다. 그런 변형은 본 발명의 정신(spirit) 및 범주(scope)로부터 벗어난 것이 아니며, 당분야의 사람들에게 명백한 그러한 변형은 다음의 특허청구범위의 범주내에 포함되어야만 한다.

발명의 효과

본 발명은 적당한 1,2-구조 함유량으로 고-시스 구조를 갖는 원료 폴리부타디엔의 마이크로 구조를 유지하면서, 선형성의 저하 및 골드 흐름 성질의 향상의 나타내는 폴리부타디엔 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

2.50이상의 $T_{cp}/M_{L_{1+4}}$ 비(T_{cp} : 25℃에서 5% 톨루엔 용액 점도, $M_{L_{1+4}}$: 100℃에서 무니 점도)를 갖는 원료 폴리부타디엔을 전이금속 촉매의 존재하에서 변성하여 얻은 변성 폴리부타디엔.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 원료 폴리부타디엔이 전이금속의 메탈로센형 착화합물(A), 및 비배위성 음이온과 양이온으로 이루어진 이온성 화합물(B1) 및 알루미늄산(B2) 중 적어도 하나(B)를 함유하는 중합 촉매계를 이용하여 제조된 것임을 특징으로하는 변성 폴리부타디엔.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 원료 폴리부타디엔은 전이금속의 메탈로센형 착화합물(A), 비배위성 음이온과 양이온으로 이루어진 이온성 화합물(B1), 주기율표 1-3족 원소의 유기금속 화합물(C) 및 물(D)을 함유하는 촉매계를 이용하여 제조된 것임을 특징으로하는 변성 폴리부타디엔.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 전이금속 촉매가 코발트 화합물(1), 유기알루미늄 화합물(2) 및 물(3)을 함유하는 것을 특징으로하는 변성 폴리부타디엔.

청구항 5

제 1항에 있어서, 변성 폴리부타디엔의 25℃에서 5% 톨루엔 용액의 점도(T_{cp})와 100℃에서 무니 점도($M_{L_{1+4}}$)의 비($T_{cp}/M_{L_{1+4}}$)가 3이하임을 특징으로하는 변성 폴리부타디엔.

청구항 6

제 1항에 있어서, 변성 폴리부타디엔의 콜드 유속이 20mg/min 미만임을 특징으로하는 변성 폴리부타디엔.

청구항 7

전이금속의 메탈로센형 착화합물(A), 및 비배위성 음이온과 양이온으로 이루어진 이온성 화합물(B1) 및 알루미늄산(B2) 중 적어도 하나(B)를 함유하는 촉매계를 이용하여 25℃에서 5% 톨루엔 용액 점도(T_{cp})와 100℃에서 무니점도($M_{L_{1+4}}$)의 비 ($T_{cp}/M_{L_{1+4}}$)가 2.5이상인 원료 폴리부타디엔을 제조하는 공정; 및

전이금속 촉매를 첨가하여 상기 원료 폴리부타디엔을 변성하는 공정을 포함하는 것을 특징으로하는 변성 폴리부타디엔의 제조방법.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기의 전이금속 촉매의 첨가 전 또는 후에 부타디엔 모노머를 추가 첨가하는 공정을 더 포함하는 것을 특징으로하는 변성 폴리부타디엔의 제조방법.

청구항 9

제 7항에 있어서, 상기의 전이금속 촉매가 코발트 화합물(1), 유기알루미늄 화합물(2) 및 물(3)을 함유하는 것을 특징으로하는 변성 폴리부타디엔의 제조방법.

청구항 10

전이금속의 메탈로센형 착화합물(A), 비배위성 음이온과 양이온으로 이루어진 이온성 화합물(B1), 주기율표 1-3족 원소의 유기금속 화합물(C) 및 물(D)을 함유하는 촉매계를 이용하여 25℃에서 5% 톨루엔 용액 점도(T_{cp})와 100℃에서 무니점도 ($M_{L_{1+4}}$)의 비($T_{cp}/M_{L_{1+4}}$)가 2.5이상인 원료 폴리부타디엔을 제조하는 공정; 및

전이금속 촉매를 첨가하여 상기 원료 폴리부타디엔을 변성하는 공정을 포함하는 것을 특징으로하는 변성 폴리부타디엔의 제조방법.

청구항 11

제 10항에 있어서, 상기의 전이금속 촉매의 첨가 전 또는 후에 부타디엔의 모노머를 추가 첨가하는 공정을 더 포함하는 것을 특징으로하는 변성 폴리부타디엔의 제조방법.

청구항 12

제 10항에 있어서, 상기의 전이금속 촉매는 (1) 코발트 화합물, (2) 유기알루미늄 화합물 및 (3) 물을 함유하는 것을 특징으로하는 변성 폴리부타디엔의 제조방법.